



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



3 3433 06641575 7







INTRODUCTION
TO
GENERAL CHEMISTRY
COPAUX

LEFFMANN

By HENRY LEFFMANN, M.D.

Examination of Water

For Sanitary and Technical Purposes.
7th Edition, Revised. Cloth, \$1.75
Postpaid.

Gives a summary of the best processes for ascertaining the sanitary and technical value of water samples.

Analysis of Milk and Milk Products

4th Edition, Revised. Illustrated.
Cloth, \$1.75 Postpaid.

A guide to the analysis of milk and milk products in the routine of the commercial and food inspection laboratory. Only processes of practical value have been given.

Compend of Medical Chemistry

6th Edition, Revised. Includes Inorganic and Organic Chemistry, Urine Analysis, Clinical Chemistry. Cloth, \$2.00 Postpaid.

Care has been taken by the author to insure exactness, clearness and conciseness; thus presenting a summary of carefully selected essential facts. It is a book for all who wish the facts without wading through pages of unnecessary reading.

P. BLAKISTON'S SON & CO., Publishers
1012 WALNUT STREET - PHILADELPHIA

TO
GENERAL CHEMISTRY

An Exposition of the Principles of
Modern Chemistry

BY

H. COPAUX

PROFESSOR OF MINERAL CHEMISTRY AT THE SCHOOL OF INDUSTRIAL
PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE CITY OF PARIS

TRANSLATED BY

HENRY LEFFMANN, A.M., M.D.

MEMBER OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY AND OF THE (BRITISH)
SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS

WITH 30 ILLUSTRATIONS.

PHILADELPHIA
P. BLAKISTON'S SON & CO.
1012 WALNUT STREET

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

15982A

ASTOR LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

R

1921

L

COPYRIGHT, 1920, BY P. BLAKISTON'S SON & CO.

THE MAPLE PRESS YORK PA

TRANSLATOR'S NOTE

Professor Copaux's work presents in compact yet clear form a large amount of information on principles of chemistry as recognized today by leaders in the science. I have endeavored to render the text into standard English, and thus make available to a wider group of readers, to whom it will be a valuable guide.

Those who, like myself, began the study of chemistry just after the middle of the last century will find many points of difference between this book and the manuals of the early days, yet the fundamental features of the science remain unchanged. The atom is still the unit of chemical action, and the balance is still, as in the laboratory of Lavoisier, the chemist's main reliance.

While the translation was in progress, Professor Copaux kindly sent a copy of the book with notes of corrections of a few typographic errors, and some changes in phraseology adding to the explicitness or comprehensiveness of the text. These suggestions have been given attention.

AUTHOR'S PREFACE

Van't Hoff once asserted at a conference, that he had not understood Avogadro's postulate until it became his duty to teach it. How many chemists and physicists have relinquished for all time the effort to comprehend certain physical principles that they are constantly applying, because they failed to understand them when first presented? Concerning these false starts, so difficult to correct, and which are due often to the unavoidable lack of precision in oral instruction and errors in note-taking by students, no book can assume to be so clear as to suppress them wholly, but an effort can be made to reduce them, and it is with this intention that this little book has been produced.

If it should aid students to form early in their studies correct notions of the fundamental principles of chemistry, and inspire confidence in the force of chemical theories, the author will feel that his object has been attained.

TABLE OF CONTENTS

	PAG
I. THE IDEA OF THE ELEMENT—THE LAW OF CONSERVATION OF MATTER	
II. LAWS OF CHEMICAL COMBINATION	
Definite proportions by weight—Definite proportions by volume—Multiple proportions.	
III. ATOMIC THEORY. CHEMICAL FORMULAS	
Dalton's hypothesis—Determination of atomic weights, first approximation—Avogadro's hypothesis and the molecular weight of gases—Atoms and molecules—Mono- and polyatomic molecules—Atomic weights of solid elements—Law of Dulong and Petit—Isomorphism—Transparency to x -rays—Precise determination of atomic weights—Recent progress of the atomic theory.	
IV. GENERAL CHARACTERS AND INTER-RELATIONS OF THE ELEMENTS	3
Prout's hypothesis—Classification of the elements—Valency—Electrochemical measurements—Mendeleff's system—Spectra of the elements—Radioactivity and atomic degradation—Radioactive transformations—Position of the radioactive elements in the periodic system—Isotopic elements—Structure of the atom.	
V. PROPERTIES AND THEORY OF SOLUTIONS	7
A. Dilute solutions—Determination of molecular weights—Cryoscopy—Ebullioscopy—Analogies between dilute solutions and gases—Osmotic pressure—Molecular anomalies of gases and solutions—Dissociation—Dissociation of gaseous compounds—Dissociation of electrolytes in solution—Cryoscopic anomalies—Mechanism of current transport—Ions—	

CONTENTS

PAGE

Degrees of dissociation determined by cryoscopy and by conductivity—Electrolytic dissociation and the reactions of substances in solution—Hydrolysis. B. Concentrated, saturated and supersaturated solutions—Curves of solubility—Curves of supersolubility—Existence of hydrates in solution—Is solubility a function of the dimensions of a crystal?—Solid solutions—Diagrams of fusibility.

I. CHEMICAL AFFINITY 119

Speed of reaction—Influence of concentration on the speed of reaction—Polymolecular reactions—Homogeneous chemical equilibria—Law of mass-action—Non-homogeneous equilibria—Dissociation of calcium carbonate—Dissociation of saline hydrates—Equilibrium of a precipitate with its mother liquor—Product of solubility—Classification of non-homogeneous equilibria by the phase rule—Law of displacement of equilibria—Influence of temperature on the speed of reaction and the equilibrium—Influence of the medium on the speed of the reaction—Catalysis.

Thermochemistry.

Principle of the initial and final state—Heat of combustion—Heat of formation of combinations not spontaneous—Endothermic reactions—Stability of endothermic compounds—Suggestion of reactions on the principle of maximum work—The principle of maximum work and available energy—Electromotive forces—Measurement of available energy by electromotive forces—Series of electromotive tensions—Suggestions of some reactions that escape the principle of maximum work—Rule $\frac{Q}{T} = \text{constant}$ —Formula of Nernst—Rule of volatility.

APPENDIX A—APPENDIX B.

TABLE OF ATOMIC WEIGHTS.

CHAPTER I

THE CONCEPTION OF THE ELEMENT AND THE LAW OF CONSERVATION OF MATTER

The very diverse objects that surround us are associations of a small number of primary substances, called elements or simple bodies, the notions concerning which were not clearly formulated until the work of Robert Boyle, an English scientist of the 17th. century. He first set forth the theory that these simple substances are limited in number, but more than the four or five which had¹ been generally assumed before his time. He further asserted that the properties of any compound depend on the proportions of its elements and their arrangements. This is the qualitative theory of combination as understood today. It was not proved at that time because chemists had not the means of isolating or distinctly indicating the actual elements. They knew how to prepare many compounds reagents, acids, alkalies, salts, alcohol—but they knew little about the several gases and were quite ignorant of many of the elements.

About the middle of the 18th. century, the so-called "pneumatic chemistry" was actively devel-

oped during a score of years, by the discovery or identification of carbon dioxid, by Black, hydrogen, by Cavendish, chlorin, by Scheele, hydrogen chlorid and oxygen by Priestley, and thanks to the discovery of the last named, an explanation of the phenomena of combustion became possible. This explanation, the most important of all the phenomena of combination, was given by Lavoisier about 1775. All bodies that burn in air, *e.g.*, tin, zinc, mercury, take up oxygen; causing it to lose the gaseous form and form a metallic oxid. The substance of the metal is not lost, for from the accepted point of view, nothing is destroyed and nothing created; the increase in weight is due to the oxygen taken up. Lavoisier, who first conceived this view, gave a very striking demonstration of it in the case of mercury.

Mercury is gently heated for a long time in a sealed flask containing air. A red coating forms slowly upon the surface of the metal (the precipitate *per se*, of the older pharmacists), while at the same time the volume of the air diminishes. The two phenomena are interdependent, for the red deposit on being heated strongly, is reconverted into metallic mercury, with the emission of a gas that possesses the properties of oxygen as indicated by Priestley.

Reciprocally, the mercuric oxid in decomposing gives a weight of the metal as much less than that of the oxid as is equivalent to the weight of the oxygen evolved. The combination of carbon obeys

the same conditions, differing only from the metal in that the product is a gas, carbon dioxide.

Combustions being only instances of particular conditions of combination, a generalization can be made that "All combination of simple substances is made by the association of their masses, and this is expressed in Lavoisier's law: The mass of a compound is the sum of the mass of its constituents.

All the modern development of chemistry confirms this law of conservation of matter, which has never been found wanting even under most rigorous tests, one of the types of which is as follows:

Into two glass tubes, placed concentrically, are introduced respectively two solutions which are capable of reacting without marked violence. The outer tube is then sealed with a flame, and the apparatus carefully weighed. It is then inclined so as to bring the solutions together, and when the previous temperature has been attained it is again weighed. In operating thus with solutions of silver sulfate and ferrous sulfate, which liberate silver, or iodic and iodohydric acids, which liberate iodine, a loss of weight may be noted, ranging from 0.068 mg. to 0.199 mg. in the first case, and from 0.047 mg. to 0.177 mg. in the second. These differences are appreciable in careful and skillful work, but it has been discovered that they are due entirely to differences in the amount of moisture on the glass at the two periods. Under the influence of the slight heating, the glass loses some of the moisture on the outer surface, and this is taken up

again only very slowly. If this source of error is eliminated by a blank experiment, it will be found that the explanation is confirmed. (Landolt's experiments.)

Exchanges of Matter and Energy.—Thus the exactness of the law of conservation being greater than the exactness of our methods of measurement, it becomes us to admit it as dominant. Nevertheless, it is to a certain extent not absolute. Modern physics suggests that the mass of a substance may be a variable quantity according to the loss or gain of energy. A substance heated to 100° possesses more inertia, that is to say, more of mass, than when at zero, inversely, a system which disengages heat in its reaction will have lost by this some of the mass which it possesses before the given reaction. Otherwise expressed, matter and energy are interchangeable, in the same manner as the several forms of energy, such as electricity, heat, etc. are among themselves. What is conserved in a closed system without relation to the exterior, is the sum of the mass and the energy; of this sum the law of Lavoisier can be affirmed: "nothing is created; nothing is destroyed." The conservation of matter is a particular instance of a general law and involves the conservation of energy.

The law that rules the exchanges of energy and mass is such that an enormous variation of energy involves a very slight change of mass. Let D_m represent the variation of the mass of a substance, DE the corresponding variation of the total energy

of the same, V the velocity of light (say 3×10^{10} cm. per second, then

$$D_m = \frac{DE}{V^2}$$

In fact, even in energetic reactions, such as that between 16 gm. of oxygen and 2 gm. of hydrogen, producing 18 gm. of water, with a heat disengagement of 69,000 gram-calories, the weight lost is only

$$\frac{69,000 \times 4.18 \times 10^7 \text{ ergs}}{9 \times 10^{20}} = 3.2 \times 10^{-9} \text{ gm.}$$

that is, 0.00001 mg., a quantity out of the reach of our most accurate measuring instruments at this time. Whatever may be the ultimate application of these data, recently set forth, we can at present disregard them in the writing of equations and accept the law of Lavoisier as to the conservation of matter.¹

¹ Langevin. *L'inertie de l'énergie et ses conséquences*. Conférence à la Société française de Physique, mars, 1913.

CHAPTER II

THE LAWS OF CHEMICAL PROPORTIONS

The acceptance of Lavoisier's views marked the end of the purely qualitative phase of Chemistry; in less than a quarter of a century his work was completed by the elucidation of the quantitative laws, on the basis of which chemistry, at least, inorganic chemistry, has almost wholly rested for nearly one hundred years. These are: the laws of definite proportion by weight and volume and the law of multiple proportions.

Law of Definite Proportions by Weight (Proust's law).—*“In a given compound the proportion of the combined elements is a constant.”* Thus, in analysing mercuric oxid the proportion of the metal to the oxygen will be always the same, provided the substance is pure. This condition is easy to realize in the case of mercuric oxid, but not for all compounds, and if there exists in the substance under analysis, impurities properly so-called, or accidental excess of any ingredient or an association of constituents different from the standard, such as peroxid or suboxid, the law of constant proportions is masked. It holds good, nevertheless, and the merit of Proust is that he demonstrated this fact in several cases of apparent abnormality, establishing the law of constant proportion, against the opposition of Berthollet (1805).

Law of Definite Proportion by Volume (Gay-Lussac's law). — *When two elements combine in the gaseous state, they do so not only in definite weight, but in definite and simple proportions by volume. Further, if the product of the combination is a gas, its volume will bear a simple and definite ratio to the volumes of the constituents.*

Gay-Lussac had his first suggestion of this law, in observing, in association with Humboldt, in 1805, that 100 volumes of oxygen unite with exactly 200 volumes of hydrogen in forming water. Three years later he extended his investigations to other gases and discovered that this simple volume relation is general.

Examples.—All the following gases measured under the same conditions of pressure and temperature give the results noted:

1 vol. of O and 2 vol. of H produce 2 vol. of water vapor.

1 vol. of Cl and 1 vol. of H produce 2 vol. of hydrogen chlorid.

2 vol. of N and 1 vol. of O produce 2 vol. of nitrous oxid.

1 vol. of N and 3 vol. of H produce 2 vol. of ammonia.

Moreover, the relation is shown in the case of the union of compound gases. Thus, 2 vol. of CO unite with 2 vol. of Cl to form 2 vol. of carbon oxychlorid (phosgene).

Law of Multiple Proportions (Dalton's law).—*When elements are capable of forming with each*

other more than one combination (a frequent case) the weight of one element will bear to that of the other a simple multiple relation. One of the best instances of this law is furnished by the series of nitrogen oxids. If we determine the composition of these, without discussing the method of analysis, and state the results directly in weights of the substance, the following figures will be obtained, and expressed in per cent.

	N	O
Nitrous oxid.....	63.6	36.4
Nitric oxid.....	46.6	53.4
Nitrous anhydrid.....	36.8	63.2
Nitrogen dioxid.....	30.4	69.6
Nitric anhydrid.....	25.9	74.1

No striking ratios are indicated by these figures, but if we restate them in terms of one of the constituents taken as 100, we get the following:

	N	O	ratio
Nitrous oxid.....	100	53.14	1
Nitric oxid.....	100	106.28	2
Nitrous anhydrid.....	100	159.42	3
Nitrogen dioxid.....	100	212.56	4
Nitric anhydrid.....	100	265.70	5

Thus, by an easy change a relation previously concealed is unmasked, a result by no means infrequent in physical science. Sometimes the progression of ratios is less regular, for instance, the two phosphorus chlorids show a relation of 3 and 5 respectively. In general, combinations between any two elements are likely to follow the natural order of whole numbers both in volume and weight relations.

CHAPTER III

ATOMIC THEORY

Dalton's Hypothesis.—The laws of chemical proportion have been systematized by the theory of the atomic structure of matter, a very ancient one, the first ideas of which were based on the following reasoning. Every mass is divisible, and the divisibility is well beyond the limits of our finest instruments. Does it then follow that such divisibility is infinite and may go on until the mass is annihilated? No, for it is not allowable to assume that a material object should be made up of particles without mass or dimensions. It is necessary, therefore, to assume a limit to the divisibility. This limit is the *atom*, an indivisible particle.

The atomic theory remained for centuries merely a philosophic conception, with no other demonstration except that just noted, but sustained by a sort of intuition of its truth, until in 1808, Dalton gave it a positive and fruitful form, in setting forth that each element is made up of characteristic atoms, possessing a definite and invariable mass. According to this view it is logical to assume that when atoms enter into combination, they preserve their masses, obeying Lavoisier's law, and form by juxtaposition a new system which is termed a

molecule, to distinguish from the isolated atom. Further, the masses of atoms cannot be divided or destroyed; their combinations can only be made by distinct and definite quantities, a fact which accords with Proust's law. Finally, if two different kinds of atoms form several combinations, the ratios will be graduated by equal atomic masses progressively, that is, obey the law of multiple proportions.

Thanks to the conception of the atom, another law, laboriously developed by the analytic researches of the 18th. century, becomes directly comprehensible; this is the law of the equivalences of the elements. Certain elements can mutually replace each other in combination, acting as chemical equivalents, the replacement occurring in ratios specific for each element, as determined by experiment. Now, under the atomic theory this fact is easily explained. The specific ratios are those of the respective atomic weights, and, consequently, the same relations should obtain in the substitutions as in combination.

Example.—Methane, CH_4 , reacts with chlorin to form a series of chlorinated derivatives, of which the composition by weight to a constant weight of carbon is shown in the annexed table.

	Carbon	Hydrogen	Chlorin
Methane.....	100	33.3	
Chlormethane.....	100	25.0	295
Dichlormethane.....	100	16.6	591
Trichlormethane.....	100	8.3	887
Tetrachlormethane....	100	1183
(Carbon tetrachlorid)			

The decrease of the hydrogen and its replacement by chlorin follows a definite arithmetic progression of which the ratio is 295 of chlorin to 8.3 of hydrogen, therefore, the quantities of 295 and 8.3 respectively, or more simply 35.5 and 1, are the equivalents of the two elements. It is said, therefore, that one atom of chlorin displaces one atom of hydrogen, inasmuch as the weight of 1 atom of chlorin is 35.5 times that of hydrogen. If, now, we determine the composition by weight of hydrogen chlorid it will be found that there is a proportion of 35.5 parts of chlorin and 1 part of hydrogen, and this justifies the assumption that the molecule of hydrogen chlorid is made up of 1 atom of each of the elements, an assumption which is confirmed by other data.

DETERMINATION OF ATOMIC WEIGHTS

Primary Approximation

By collecting data from a number of such cases as discussed in the last section, and basing the calculations on the weight of the hydrogen atom (so far as known the lightest of all) a table of coefficients or relative (atomic) weights of the elements can be arranged, a table of great usefulness in chemical procedures, since it shows clearly the proportions in which the elements combine or replace each other. Such a table will be, however, somewhat arbitrary in the calculation of atomic weights upon the sole basis of the reasoning just presented. Thus, water being composed of 8 parts

by weight of oxygen and 1 part by weight of hydrogen, the atomic weight assigned to the former element will depend not only on these proportional numbers, but also on the constitution that we assign to the molecule of water. If this molecule is composed of one atom of each element, then the atomic weight of oxygen (relative to hydrogen as unity) will be 8, but if this view is too simple, that is, for example, if the water molecule is composed of 2 atoms of hydrogen and 1 of oxygen, then the atomic weight of the latter element must be 16 in order to satisfy the conditions determined by experiment.

Avogadro's Theory and the Molecular Weights of Gases.—The uncertainties noted in the preceding paragraph are eliminated, at least for gaseous elements, by the very important suggestion offered in 1811, by an Italian scientist, Avogadro, as follows:

All gases taken at the same conditions of temperature and pressure contain in equal volumes equal numbers of molecules. This statement, demonstrated only by actual results, rests on the following observation, the simplicity of which is out of proportion to the importance of the applications. Gases are eminently compressible and dilatable; it may be inferred, therefore, that their molecules are separated by great spaces, which spaces are increased or diminished in any change of the volume of the gas. Now all gases have sensibly the same coefficient of compression (law of Boyle and Mariotte), and the coefficient of expansion (law of Gay Lussac).

Reacting in the same manner towards equal variations of temperature and pressure, they should be constituted in the same manner, that is, by material centers equally spaced on the average, equal numbers of these in equal volumes.

Let n be the number of molecules in a given unit of volume, w and w^1 the weights of molecules of the two gases, of which the respective densities are d and d^1 . The relation of the densities being, according to definition, equal to the relative weights of equal volumes of the two gases, we have

$$(1) \quad \frac{d}{d'} = \frac{nw}{nw'} = \frac{w}{w'}$$

It is true that the absolute values of w and w^1 are unknown, but taking one of them as unity, say $w = 1$, then the relative weight of one gas will be deduced by the formula

$$w = \frac{d}{d'}$$

For example: The molecular weight of chlorine relative to that of hydrogen is in proportion to their respective densities,

$$\frac{2.491}{0.0695} = 35.8$$

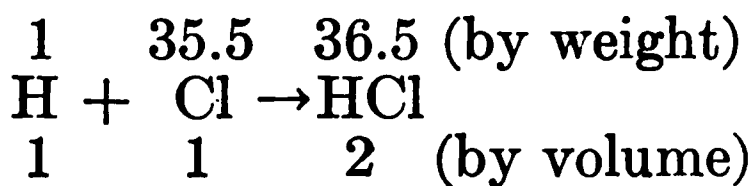
a number close to 35.5 obtained by other methods.

The agreement is not perfect because the postulate of Avogadro is exact only as far as the approximations of the laws of Boyle and Mariotte, and of Gay Lussac, but the closer a gas is brought to a

perfect condition the closer is its conformity to the principle.

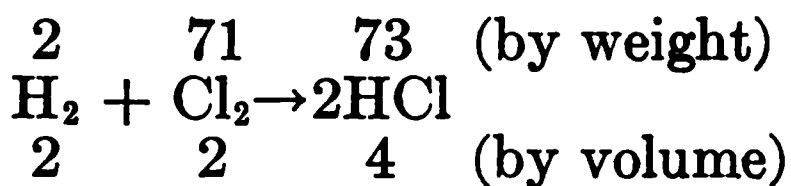
Atoms and Molecules.—The application of the above principle is as valid for compound as for elementary gases, inasmuch as the physical properties are identical; nevertheless the rule meets some exceptions, unless we distinguish the atom from the molecule more exactly than has been so far here pointed out. For instance, hydrogen chlorid has a density of 1.268; its molecular weight according to the Avogadro postulate should be $1.268 \div 0.0695 = 18.25$, but the previous calculation gives us 36.5. To eliminate this difficulty, it is only necessary to adapt the Avogadro postulate to the data derived from the study of the volumes of gases entering into combination.

We know, for instance, that two volumes of hydrogen chlorid are formed by the union of one volume of hydrogen and one of chlorin. Representing the two elements by their symbols (which also represent the respective weights and volumes of their atoms) we will have

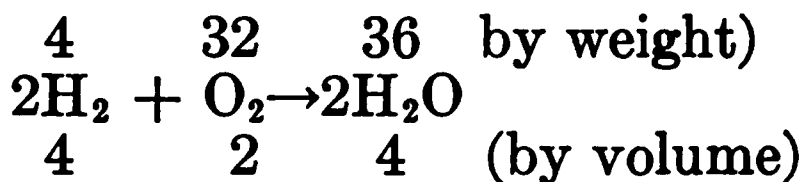


This presentation will not be in accord with the Avogadro principle, which requires that the compound (HCl) should occupy the same volume as the constituent gases H and Cl. If, however, we assume that the two gases in the free state consist of molecules each containing two atoms, the mole-

cules of both simple and compound gases will occupy the same volume and the statement will become



Under this view, known to Avogadro, but later independently pointed out by Ampère, and confirmed by all subsequent investigations, the given reaction is seen to conform at once to the results of experiment and the requirements of theory. The same observation may be made in connection with the synthesis of water. The only equation that will correctly express at once the data by both weight and volume, is



All of the molecules (H_2 , O_2 , H_2O) occupy the same volume. From these considerations the following definitions are derived:

The *atom* is the smallest mass of any element capable of entering into combination, such as H and Cl in HCl.

The *molecule* is the smallest amount of any substance, element or compound, capable of existing in the free state, such as H_2 , O_2 , Cl_2 , HCl, H_2O .

Lastly, since hydrogen serves as the unit of molecular weight, the molecule of hydrogen becomes equal to 2 and the expression (1) (p. 13)

correctly applied gives definitely the molecular weight of any gaseous substance.

$$\frac{w}{2} = \frac{d}{0.0695}, w = \frac{2}{0.0695} \times d = 28.8 \times d.$$

Examples.

	Density compared to air	Molecular weight $28.8 \times d$	Formula
Hydrogen chlorid.....	1.268	36.5	HCl
Chlorin.....	2.491	71.6	Cl ₂
Water (vapor).....	0.623	17.8	H ₂ O
Oxygen.....	1.1053	31.8	O ₂
Ammonia.....	0.596	17.1	NH ₃
Nitrogen.....	0.967	27.8	N ₂

It must be borne in mind that while the density of any substance in the state of gas fixes its molecular weight, it may not determine its representative formula, which latter must be based on other data as well, especially on reactions in which the atoms take part as such. Thus, arsenous chlorid has a density of 6.3 and a molecular weight of 181.2. These data do not suffice to establish a formula, but quantitative analysis shows that the compound contains in 100 parts, by weight, 41.3 of arsenic and 58.7 of chlorin, therefore 106.3 grm. of the latter element in 1 gram-molecule of the compound (181.2). The atomic weight of chlorin being 35.5, there are evidently 3 atoms of chlorin in the

molecule ($106.3 \div 35.5 =$ nearly 3), with 1 or more atoms of arsenic. The formula is, therefore not yet definitely fixed, but the possible forms are much limited. The simplest is AsCl_3 , which corresponds to $\text{As} = 74.9(181.2 - 106.3)$, a figure confirmed by other methods which will be discussed later.

When a formula is established it indicates not only the proportions by weight of the elements present, but if these are gases, the volumes in which they are united to form two volumes of the compound in the gaseous state. This unification of formula is one of the fortunate results of the Avogadro postulate.

Monatomic and Polyatomic Molecules.—The several non-metals which have been under discussion have all diatomic molecules, that is, H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , but this is not universal among the known elements. Phosphorus in the gaseous condition has a density of about 4.4 at 500° , which indicates a molecular weight of 126. On the other hand, hydrogen phosphid has a density of 1.184, and, therefore, a molecular weight of 34. In view of the low atomic weight of hydrogen, it is evident that the atomic weight of phosphorus cannot differ much from 30; the obvious explanation is that in the conditions of the experiment, namely, phosphorus vapor at 500° , the molecule contains 4 atoms, indicated by P_4 , and it is termed *tetrameric*. Arsenic exhibits the same abnormality. On the contrary, mercury has a density of 6.97, with a molecular

weight of 200, but mercuric chlorid in gaseous condition has a density of 9.8 and a molecular weight of 271. Several characteristics in the reactions of mercuric chlorid show that its formula is HgCl_2 , from which it follows that the atomic weight of mercury is 200 ($271-71$) the same as its molecular weight. The molecule of mercury in the state of gas consists of a single atom and is termed *monatomic*. This abnormality is not infrequent among the so-called metallic elements.

Atomic Weights of Solid Elements

This phrase will serve to distinguish those elements which have such high boiling points as make great difficulty in measuring their densities in the state of gas. For these the law of Avogadro obviously has no satisfactory application, but other principles have been found applicable, among which is the law of atomic heats, announced first in 1819, by Dulong and Petit, and stated in the following form:

The atomic heat of an element is the product of its specific heat by its atomic weight, and is in most cases a close approximation to the number 6.4.

That is to say, the atoms of all elements in the solid state have nearly the same capacity for heat. The annexed table¹ presents some of results of investigations along these lines.

¹ The data for this table are taken from a paper by Richards and Jackson, *Zeitschr. physik. Chem.*, 1910, 70, 414. The order in which the elements are here arranged is not that of either R. & J's. paper or the French text. I have also added from the original *the fifth column.*—Tr.

Element	Atomic weight (1909)	Specific heat −188° to +20° in calorie units	Atomic heat in calorie units −188° to + 20°	Atomic heat in calorie units +20° to + 100°
Al.....	27.1	0.1748	4.73	5.8
Fe.....	55.85	0.085	4.78	6.5
Mn.....	54.93	0.0931	5.12	6.7
Cr.....	52.1	0.0794	4.14	5.6
Ni.....	58.68	0.0870	5.10	6.3
Co.....	58.97	0.0828	4.88	6.2
P.....	31.0	0.169	5.24	6.3
As.....	75.0	0.0705	5.29	6.2
Sb.....	120.1	0.0469	5.62	6.0
Bi.....	208.0	0.0284	5.91	6.3
C (Graphite).....	12.0	0.0959	1.15	2.4
Si.....	28.3	0.118	3.34	5.2
Ag.....	107.88	0.0511	5.51	6.1
Cu.....	63.57	0.0789	5.01	5.9
Mg.....	24.32	0.208	5.06	6.0
Zn.....	65.37	0.0846	5.53	6.1
Cd.....	112.4	0.0515	5.79	6.2
Sn.....	119.0	0.0502	5.97	6.5
Pt.....	195.0	0.0279	5.45	6.3
Pd.....	106.7	0.0517	5.51	6.3
Pb.....	207.1	0.0300	6.21	6.3
Tl.....	204.0	0.0296	6.04	6.7
Au.....	197.2	0.0297	5.86	6.1
Mo.....	96.0	0.0555	5.33	5.7
S.....	32.07	0.131	4.20	5.6

Inspection of the table will show that while it will be unsafe with the data at hand to use 6.4 as a controlling figure for atomic weights, nevertheless the postulate of Dulong and Petit has been of much service in checking up other determination of these weights. For example, the percentage composition of silver chlorid indicates that the atom of silver has a relative weight of 107.88, but this calculation depends entirely upon the assumption that the chlorid is AgCl , which has been accepted, but such assumption receives additional support when we note that the atomic heat approximates the figure indicated by the postulate of Dulong and Petit.

The table also shows that two elements that are universally recognized as closely related chemically, namely, carbon and silicon, have specific heats which agree neither with the general rule nor with each other, but it would be the same with other elements if the measurements were made at lower temperatures. In fact, Nernst has shown that the specific (or atomic) heats tend to diminish as the temperature approaches the absolute zero, while the values seem to advance and approach more close to 6.4 as temperature increases. Carbon approaches the normal figure when the determination is made at 600° , the data being $12 \times 0.441 = 5.29$.

The postulate of Dulong and Petit is therefore a limited one, which is in many cases sufficiently accurate at ordinary temperatures to be of not

infrequent applicability. A more definite expression of it, as a result of researches now in course will doubtless give important information concerning the physics of the elements.

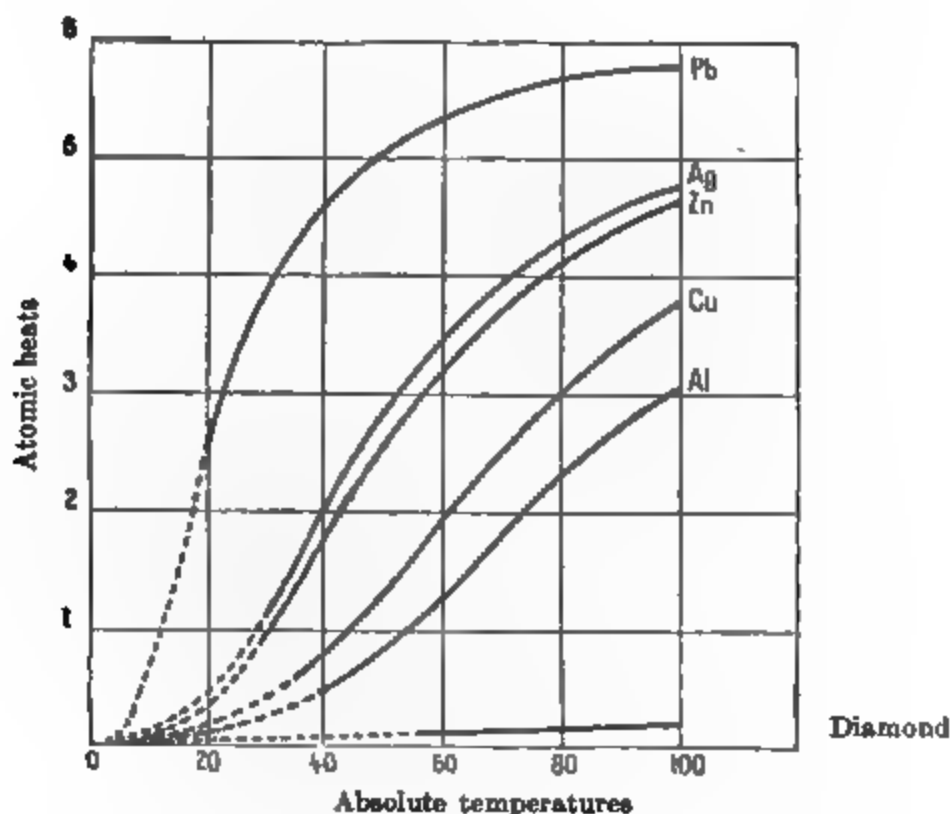


FIG. 1.

Isomorphism (Mitscherlich's law).—In the same year, 1819, in which Dulong and Petit announced the law just discussed, E. Mitscherlich proposed another method for checking up the atomic weights of the elements not easily volatilized, or what amounts to the same thing, determining the formula of a compound (see Appendix A). The method is based on the resemblances in crystalline forms. Before Mitscherlich's publication, de Lisle, Leblanc and Vauquelin had remarked that ammonium

can replace potassium in alum without affecting the form of the crystal, and that a crystal of ferrous sulfate will grow regularly in a solution of copper sulfate. Such observations, supplemented by many others, were collated by Mitscherlich and the principle involved formulated as follows:

When two substances have the same crystalline form and are found to be capable of crystallizing together in all proportions, the molecules have the same form and the compounds should be represented by formula of the same type. Such substances are called isomorphous.

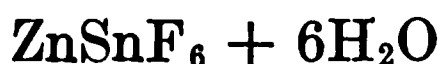
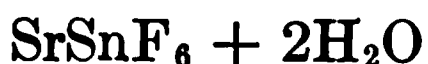
For instance, ammonium hydrogen phosphate and ammonium hydrogen arsenate are isomorphous, that is, the crystals of each have the same form, the same symmetry, and the same angles and should, therefore, be represented by corresponding formulas, to wit:



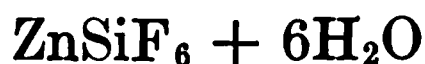
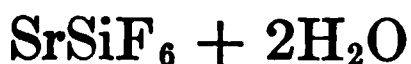
Similarly, the hydrated sulfates of the so-called "magnesian" series, containing Mg, Mn, Fe, Ni, Co, have a common form and are all represented by a formula of the type $\text{MSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, in which M stands for any one of the metals. The atomic weights of H, S and O being known, that of the metal present is easily determined by a simple analysis of the sulfate.

The application of the principle of isomorphism is only comparative, but the instances are so numerous among salts that there are very few

elements to which the principle is not applicable with advantage. An instance is found with silicon. This element is very difficult to volatilize and has an abnormal specific heat, so that neither the method of vapor density nor that of Dulong and Petit can be employed to determine its atomic weight. It forms a volatile chlorid, the molecular weight of which, determined by the vapor density is 171, but this datum alone cannot fix the formula. It was for a long time thought that the molecule is Si_2Cl_4 , which will give 14.1 for the atomic weight of silicon, and lead to the formula SiO for silica, but Marignac recognized the isomorphism of strontium and zinc fluosilicates and fluostannates. The atomic weight of tin being known, although only by the method of specific heat, it could be shown that the fluostannates have the formulas, respectively,



and the fluosilicates



Under this formulation, the atomic weight of silicon becomes 28.3, and the formula of silica SiO_2 , which conforms to all previously known facts, and has not been put in doubt by any subsequent investigation.

It is true that in general isomorphism is not as precise as the law of Mitscherlich indicates. The angles of isomorphous salts are rarely exactly

equal, often showing a difference of several degrees. Simultaneous crystallizations are usually possible only within limits, not in all proportions. Moreover, many substances are known which, though isomorphous, do not have the same type of formulas. Instances of this kind are found among the complex tungstates, but these compounds are of high molecular complexity and have some close resemblances, so that isomorphism stands as index of analogy in composition, even in the unusual cases in which it does not accompany complete agreement in type of formula.

Determination of Atomic Weights by Transparency to x-rays. Benoist's method (1891).—The atomic weight of a given element has a specific relation to the power of the element to transmit the *x*-ray. If a photographic plate is enclosed in black paper, and upon this are placed different elements in the form of prisms cut to the same shape and dimensions, and a beam of *x*-rays allowed to fall uniformly upon these masses, the impression upon the sensitive plate will, of course, be in proportion to the power of the given substance to transmit the ray. If, now, we take some element, say aluminum, as a standard, and modify the thickness of the other prisms until the effects of the rays are equalized, it will be found that the relative thicknesses are in inverse proportions to the atomic weights, that is, the thicknesses will be greater the smaller the atomic weight, the relations being capable of being expressed by a continuous curve, which permits

the empirical deduction of the atomic weight of any element by its equivalent transparency to the *x*-ray. One advantage of the method is independ-

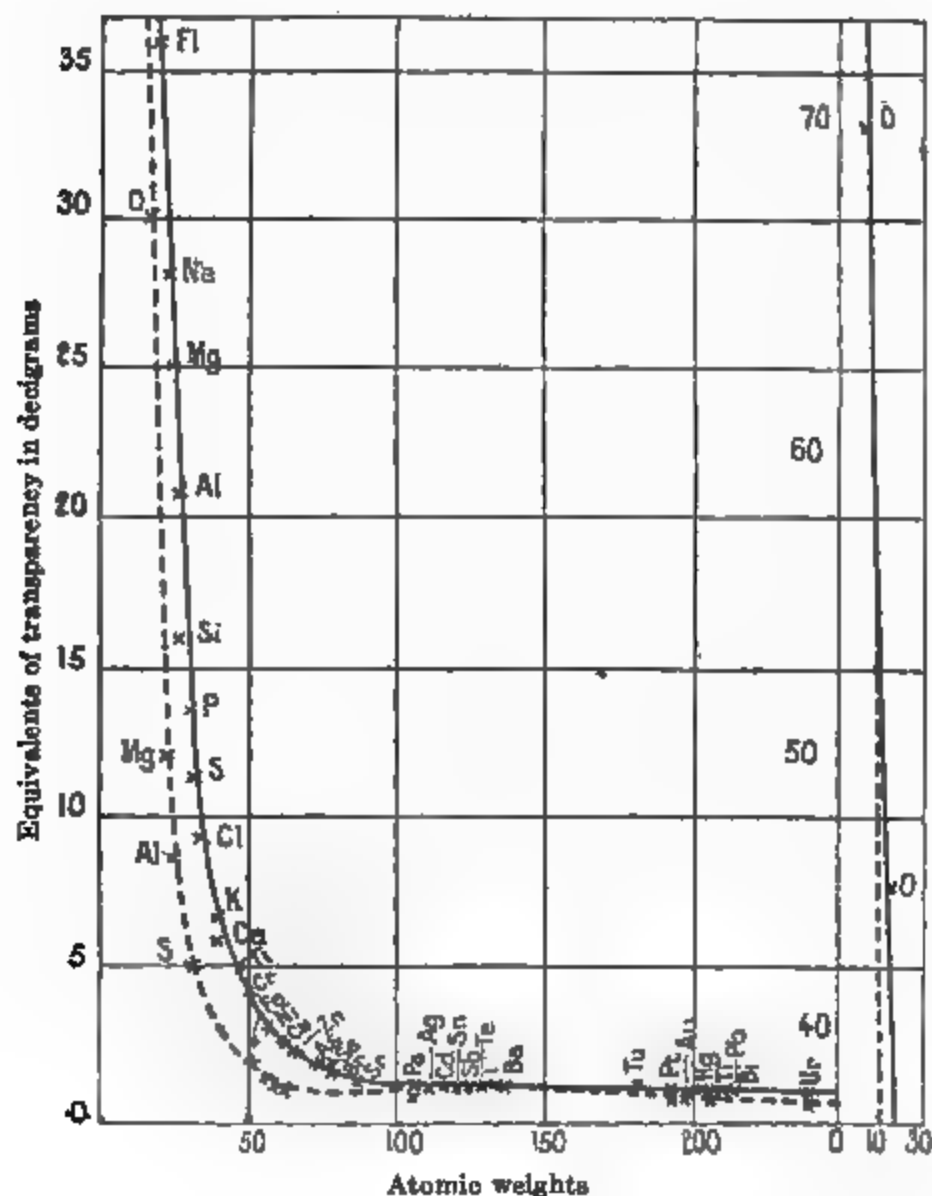


FIG. 2.—The two curves, respectively continuous and broken, represent *x*-rays of different wave-lengths.

ence of the physical state, whether solid, liquid or gaseous. It is also applicable to compounds, because the molecular opacity of a substance is the

sum of the molecular opacities of its elements, thus permitting the determination of the equivalent transparency and the atomic weight of an element not yet isolated. It is a universal method but precise only in the case of elements of low atomic weight as the diagram (Fig. 2) shows by the form of the curve.

An Example of the Precise Determination of an Atomic Weight

A. By Analysis.—The methods enumerated so far have had for their object rather the fixing of the relative magnitudes of the atomic weights than the exact figures. To obtain the figures given in the table published each year under international agreement, a number of procedures must be followed, which are in the nature of successive approximations.

Take as an example the case of chlorin. In a preliminary series of determinations, the approximate atomic weight of it has been ascertained, and also the probable formulas of its compounds, by the analysis of hydrogen chlorid, the determination of its vapor density and that of chlorin itself. Hydrogen chlorid is a gas not easily handled, highly hygroscopic, and not suitable for very exact analysis. Berzelius, later Marignac, and still later Stas, chose other chlorids, more stable and capable of being weighed with greater accuracy, which conditions compensated for the fact they were obliged to adopt indirect methods, such as the following:

1. Decomposing potassium chlorate by heat into potassium chlorid and oxygen



The weight of the oxygen being ascertained, the molecular weight of the potassium chlorid can be calculated.

2. Transforming a known weight of potassium chlorid into silver chlorid, from which the molecular weight of the latter salt can be determined.

3. Transforming a known weight of silver into silver chlorid, from which can be deduced the atomic weight of the metal and then of chlorin and potassium.

First Operation.—64.690 gm. of potassium chlorate after heating left a residue of 39.357 gm. of potassium chlorid, and evolved 25.333 gm. of oxygen. The atomic weight of oxygen being taken at 16, the equation, based on the reaction as given above is

$$\frac{\text{KCl}}{3 \times 16} = \frac{39.357}{25.333} \quad \text{KCl} = 74.57$$

Second Operation.—17.034 gm. of potassium chlorid are dissolved in water, a little nitric acid added and then solution of silver nitrate. Silver chlorid is precipitated, which is collected, washed and dried. The weight will be found to be 32.749 gm.

$$\frac{\text{AgCl}}{74.57} = \frac{32.749}{17.034} \quad \text{AgCl} = 143.37$$

Third Operation.—16.469 gm. of silver are dissolved in dilute nitric acid and precipitated with sodium chlorid. The silver chlorid obtained weighs 21.860 gm.

$$\frac{\text{Ag}}{143.37} = \frac{16.469}{21.860} \quad \text{Ag} = 108.01$$

This number deducted from the molecular weight of silver chlorid gives 35.36 for the atomic weight of chlorin, and 39.21 for that of potassium. Eliminating sources of error by improvement of apparatus and manipulation and reducing all weights to weights in vacuum, the accuracy of the determinations may be materially increased, and the numbers at present accepted, as the result of such improvements are correct to about the second decimal place.

$$\text{Cl} = 35.46 \qquad \text{Ag} = 107.88 \qquad \text{K} = 39.10$$

B. *By Synthesis*.—Owing to the progress in methods of physical measurement, the synthesis of hydrogen chlorid has been lately used to determine its composition with as much accuracy as in the analytic method. The procedure was carried out by Dixon and Edgar in 1905. The chlorin, prepared by electrolysis of fused silver chlorid, was liquefied, sealed in a tube and weighed. The hydrogen was prepared by electrolysis of barium hydroxid solution, dried and absorbed by palladium, its amount ascertained by the increase of weight of the metal. Then, in an apparatus, specially designed, the hydrogen, set free by heating the palladium, was brought in contact with the chlorin, with which it combines actively forming hydrogen chlorid which was condensed by ice-cold water introduced into the apparatus. The slight excess of chlorin (which was maintained in the experiment in order to assure the complete combination of the hydrogen) was determined by displacement of iodine from an

iodid. The weights of the chlorin and hydrogen combining being known, that of the uncombined chlorin having been deducted the calculation of results gave $\text{Cl} = 35.46$, referred to $\text{O} = 16$.

Remarks. The atomic weights that have been used in these calculations as well as those given in the tables published under international agreement, are based on $\text{O} = 16$, and not on $\text{H} = 1$. This is done to avoid frequent modifications, as the combinations of oxygen with the several elements are more numerous and more stable than those of hydrogen, the latter, indeed, are rarely used in the determination of atomic weights. Whenever the atomic weight of oxygen is modified to accord with more exact determinations of its relation to hydrogen, it would be necessary to make numerous changes in the atomic weights of those elements which rest on the comparison with hydrogen. It has been considered more advantageous to fix the atomic weight of oxygen at 16, which gives for hydrogen 1.008, a figure not appreciably different from unity.

RECENT DEVELOPMENTS OF THE ATOMIC THEORY

The atomic theory has recently found further justification in certain physical investigations, and especially in the determination of Avogadro's constant. This is a number, designated by N , representing the actual number of molecules contained in the unit volume of a gas. The relative atomic weights are an abstract statement of the fact. The unit volume is by agreement fixed as the volume

occupied at 0° and 760 mm. by a gram-molecule of any gas. Taking hydrogen as an example

$$\frac{2}{0.0695 \times 1.293} = 22.3 \text{ liters (22,300 c.c.)}$$

Several methods may be employed to obtain the constant, the results of which differ by a maximum of 20 per cent., which is a fair approximation considering the difficulties of the problem.

One of these procedures is founded on the property that matter in the fluid state has its molecules in constant and confused motion. In the state of gas, the molecules are constantly striking each other and the walls of the containing vessel, and rebounding, the motion being very rapid. The rate and extent differ with different gases (1700 meters per second in hydrogen at 0°C.; 425 meters per second in oxygen at the same temperature). The activity increases with temperature increase, and ceases entirely at the absolute zero. In liquids, which are less mobile, the speed is much diminished, but not entirely suppressed. It is distinctly perceptible by introducing into any liquid a very fine powder of some material not readily soluble, and examining a drop of the mixture under the microscope. The particles of the powder will be found to continue indefinitely in constant motion. This motion (called the brownian movement) is due to the imparting of the molecular motion of the liquid to the suspended material, and is irregular and variable. From the suggested

explanation, a basis of calculation has been secured which gives for the Avogadro constant, the value of 7×10^{23} , that is, this number of molecules is contained in the unit volume of gas (22,300 c.c.) at 0°C . and 760 mm. Otherwise stated, if each molecule was enlarged to the size of a common grain of sand, say 1 cu. millimeter, the volume of the gas containing such enlarged molecules would be increased in the same scale and a portion thereof that occupied 1 cu. millimeter at the standard temperature and pressure would occupy the space of a prism 1 sq. kilometer on the base and 31 meters high. The Avogadro constant also fixes the absolute weight, in decimals of a gram, of a hydrogen molecule as

$$\frac{2.016}{N} = 2.86 \times 10^{-24}$$

and that of the atom of hydrogen as

$$1.43 \times 10^{-24}$$

CHAPTER IV

GENERAL CHARACTERS AND INTERRELATIONS OF THE ELEMENTS

Several hundred thousand compounds are known, derived from a limited number of elements. The list at present includes a little over four score, and is slowly increasing by the discovery of new ones. It is evident that these substances are not likely to lack resemblances, in fact, some of them can be readily grouped into natural families, and yet such marked differences exist between many that, in inorganic chemistry, they are of necessity described in separate sections. It is, therefore, one of the most important points in the progress of chemistry to discover the relations between the elements, and to ascertain how far the attractive supposition of the fundamental unity of matter is justified.

Prout's Hypothesis.—The simplest view is to consider the elements as condensations of hydrogen atoms, which is the lightest of all. When this view was suggested in 1815 by Prout, an English physician and chemist, it seemed justified by the fact that the accepted atomic weights were mostly whole numbers, that is, simple multiples of the

Atomic weight of hydrogen. It being shown later that many of these weights are not whole numbers, Prout's view fell into disrepute, but not without having done service in stimulating investigation by Berzelius, Marignac and Stas to determine more precisely these weights. A recent observation by Langmuir has given new interest to Prout's view. This is that while the atomic weights of most of the elements are not whole numbers, many of them depart but little from such form, especially in the case of the low atomic weights. Thus, taking hydrogen as unity the following figures will be obtained.

He	3.96	Li	6.88	Cl	9.02	B	10.91
C	11.90	N	13.89	O	15.87	F	18.84
Na	23.81	Mg	24.12	Al	26.88	Si	28.07

May not these small departures from the nearest whole number be due to a slight loss or gain of matter, correlated with an enormous variation of energy, according to the principles already set forth concerning the equivalence of matter and energy (p. 5)? The atoms of the primordial substance—hydrogen, or perhaps helium—may have gained or lost by their union a mass equal to the quotient of the variation of energy by the square of the velocity of light, and as the departures from whole numbers correspond to a considerable variation of energy, according to the formula given on p. 5, it will be easy to understand the extreme stability of the new substances produced by the condensation

of the atoms of the primordial matter, and the difficulty so far encountered in converting one element into another.

Classification.—A chemical classification is the first step to a recognition of affiliations, otherwise obscure, between the elements. At first sight we can recognize two important groups; the alkali-metals and the halogens. The alkali-metals, Na, K, Rb, Cs, especially the last three, have many resemblances. They have the same general appearance, decompose water actively, disengaging hydrogen and forming energetic bases. Their compounds have formulas of the same type, *e.g.*, KCl, NaCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , and some of their properties are so similar that the analytic separation of them is difficult.

The three halogens, Cl, Br, I, are all colored, all possess a strong, offensive odor, their physical constants, such as volatility, solubility, etc. are in the main progressive in the order of their atomic weights. Their compounds with hydrogen are all strong acids, the salts of which are isomorphous.

Between these two groups, well characterized and exactly opposite in their chemical properties, are many elements much less easy to group, or of which the relationships are not at all close. A full classification was not approached until 1863, when Mendeleeff published the suggestion of his “periodic system,” founded on the following principle: If we set down the elements in the order of their known atomic weights, we will find that after each series

f seven or eight items, an element will be found that bears a strong resemblance in general properties to the seventh or eighth antecedent. This result is expressed in the approximate law, diagrammatically shown in Fig. 3, by the statement that

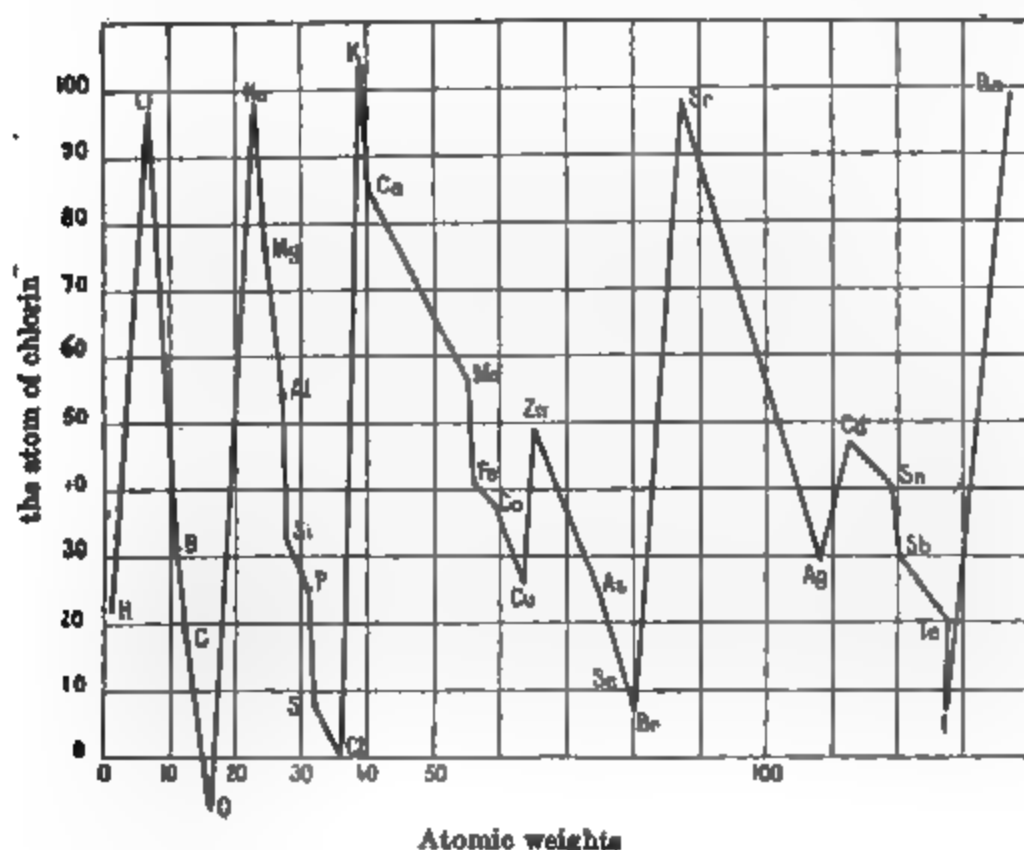


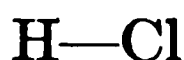
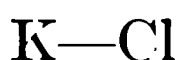
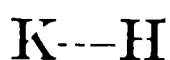
FIG. 3.

the physical and chemical properties of the elements are periodic functions of their atomic weights. Similar suggestions had been made before Mendeleeff, with somewhat less precision and in slightly different form, by Newlands in England and Légyer de Chancourtois in France. The latter constructed a model in which the elements were inscribed on a helix wound upon a cylinder, the

generatrices indicating the natural families. This model is still in the collection of the École de Mines, and was called the "telluric screw."¹

The new feature of the Mendeleeff system is that it takes as the criterion of chemical analogy not a collection of miscellaneous properties, but a character, specific and universal, the valency of the element.

Valency.—The valency of an element is the number of atoms of another element with which one atom of the given element can combine. Thus, potassium forms a hydrid, KH, a chlorid, KCl, and chlorin forms a compound with hydrogen, HCl. One atom of each element saturates an atom of the other, or, taking hydrogen as a standard, we can say that potassium and chlorin are monovalent, that they have exchanged, or fixed, their respective valencies, and the relations can be expressed by the formulas:

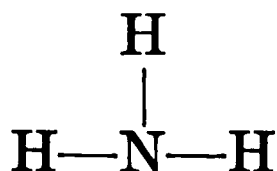


With oxygen, potassium forms an oxid, K₂O, hydrogen forms the oxid H₂O; therefore, oxygen is bivalent, thus,

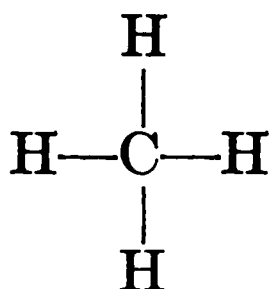


¹ An early suggestion, perhaps the earliest, of significant numerical relations between the atomic weights was made by Döbereiner in 1816. Carey Lea, a Philadelphian, made an extensive comparison, several years before Newlands' work. See *Amer. Jour. Sci.* [2], 1860, **29**, 98, and some subsequent issues.—Tr.

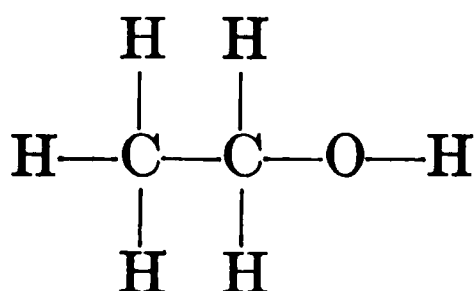
Nitrogen is trivalent, as determined by the formula for ammonia,



and carbon tetravalent as indicated in the formula of methane.

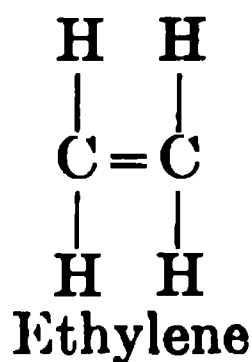


Arranging the elements in any compound in such manner that the respective valencies are satisfied, gives what is called a *structural* or *graphic* formula, of which many thousands have already been obtained, at least in organic chemistry, this result being largely due to the almost invariable tetravalence of carbon. Ethyl alcohol will serve as a simple example of the application of the principle, its structural formula being,

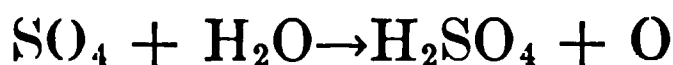


This formula implies that carbon can combine with itself, in this case by a single valency of each atom, but it is accepted that such union may be by

several valencies, giving rise to a class of compounds termed *unsaturated*, such as,



Electrochemical Measurement of Valency (Faraday's Laws).—This method, less widely applicable, but very exact, is based upon the laws of electrolysis discovered by Faraday. When a substance is capable of decomposition by the electric current (which is generally the case with acids, bases and salts in solution or in the melted state), the metal is deposited at the negative pole (cathode) and the non-metal at the positive pole (anode). Copper chlorid, for example, is decomposed into copper, which is deposited as a coating on the negative pole, and chlorine which escapes at the positive pole. If a sulfate is used, say, copper sulfate, CuSO_4 , the products are the metal and the acid radicle, SO_4 . The latter being unstable in the free state, reacts with the solution-water producing sulfuric acid and oxygen,



A salt of an alkali-metal and a bibasic acid, as Na_2SO_4 , is decomposed into Na_2 and SO_4 , both of which react with the solution-water and give rise to 2NaHO at the cathode, and H_2SO_4 at the anode. Whatever may be the substances resulting from

These secondary reactions, the amount of the original substance decomposed is dependent strictly on the amount of current passing through the solution, a principle which is expressed in two rigorous laws, as follows:

With a given compound, the amount of substance set free at each electrode is proportional to the quantity of current which is traversing the solution. With different compounds, the same amount of current will set free quantities that are chemically equivalent.

Take, for example, a solution of silver nitrate, AgNO_3 , undergoing electrolysis; the silver deposited at the cathode is strictly proportionate to the current supplied, and for a current equal to 96494 coulombs, there is deposited a gram-atom of the metal, exactly 107.88 gm.

If a solution of copper sulfate, CuSO_4 , is placed in the circuit, the weight of the copper deposited is to that of the silver as 107.88 to 31.78, that is, not in the proportions of the atomic weights (107.88 to 63.57) but in proportion to their equivalence, namely, the atomic weights divided by the valencies, thus,

$$\frac{107.88}{1} \qquad \frac{63.57}{2}$$

Similarly, the radicles liberated at the anode, or what amounts to the same thing, the acids (H_2SO_4 and HNO_3) formed at that point will be

$$\text{NO}_3 : \frac{\text{SO}_4}{2} = 63 : 48$$

The quantity of current required to liberate a gram-equivalent of any element or radicle is termed a *faraday*,¹ the gram equivalent of silver being 107.88, the experimental basis of the determination of the value of the unit

$$F = 96494 \text{ coulombs} = \frac{96494}{3600} = 26.8 \text{ ampere-hours}$$

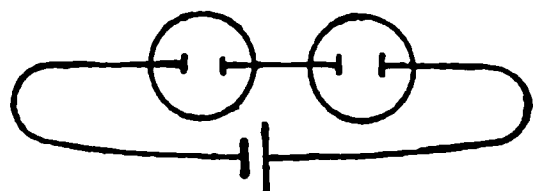


FIG. 4.

Inversely, the electrochemical equivalent of any substance is the amount in grams that is liberated by the passage of a coulomb.

The electrochemical equivalent of silver is

$$\frac{107.88}{96494} = 1.118 \times 10^{-3}$$

and the electrochemical equivalent of copper is

$$\frac{63.57}{2 \times 96494} = 0.329 \times 10^{-3}$$

Finally, these expressions can be condensed into the simple statement, that one faraday is required to set free one valency in any electrolyte, thus the faraday is a measure of valency.

The Periodic System of Mendeleeff.—Most of the elements are far from possessing the invariability of valency that is noted in the case of carbon; for instance, phosphorus is both trivalent and

¹ The “faraday” must not be confounded with the “farad.” The latter is a unit of capacity; the former a unit of electrolytic effect, as noted.

pentavalent; iron is bivalent in ferrous salts, and trivalent in ferric; manganese and chlorine assume almost all the degrees of valency from 2 to 7. In such cases, for all the compounds that are electrolytes, the liberation of a gram-equivalent will require as many faradays as the valencies of the liberated substance.

In the periodic system, one valency is arbitrarily chosen as a basis of classification, usually the highest degree, so that it is found that in the table the ordinates show the order of magnitude of the atomic weights, while the abscissas show valencies from 0 to 8.

The anomalies of the periodic table are somewhat numerous. Hydrogen, for instance, has no place and if some of the rare elements are introduced it is necessary to assign them valencies quite abnormal. Certain associations, such as oxygen with chromium, manganese with bromine, are not in accord with the marked differences in most respects between these elements. Finally, the general rule of the table is broken by the inverted relation between tellurium (127.6) and iodine (126.8), and between argon (39.9) and potassium (39.1).

In spite of these and some other defects, the periodic system has been of great advantage in putting in evidence many analogies of the elements, showing, for instance, that fluorine resembles oxygen at the same time that it resembles chlorine; that tellurium resembles molybdenum at the same time that it has strong affiliations to selenium. The

Valence; 0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Formula of typical oxid	M_2O	M_2O_2	M_2O_3	M_2O_4	M_2O_5	M_2O_6	M_2O_7	M_2O_8
He	Li	Gl	B	C	N	O	F	
Ne	Na	Ca	Mg	Al	V	P	S	Cl
Ar	K	Cu	Zn	Ti	Cr	Se	Mn	Fe, Co, Ni
Kr	Rb	Sr	Yt	Zr	Cb	As	Br	Ru, Rh, Pd
Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pb	Sb	I	
	Tm	Sa	Yb	Lu	Ta	Te	Er	
Nt	Au	Ra	Tl	Th	Bi	Ds		Os, Ir, Pt

able has indicated the existence of several elements before their discovery, among which are scandium, gallium and germanium, and the existing gaps indicate the probability of further discoveries. It was well suited to introduction of the rare, non-active gases, by the simple addition of a column of zero valency, and even for the introduction of the radio-active elements as will be seen later, though these have complicated it in form, but confirmed the principle on which it rests.

Finally the order of magnitude which the table assigns to the atomic weights is entirely in agreement with the indications from atomic heats and transparency to x -rays, and so far is this true that we can feel confident that a given substance is an element when its atomic weight obtained by all three methods is the same.

SPECTRA OF THE ELEMENTS

Simple substances are distinguished from all other forms of matter by the character of the light emitted by them in the state of vapor. In the case of gases, the method of making them luminous is by transmitting through them an electrical discharge of high voltage, in tubes in which they are under very low pressure. Metals are examined by submitting them to action of the spark discharge or the electric arc, according to the degree of fusibility of the substance; finally, if the element is not a conductor of electricity, small portions of it are placed on platinum electrodes and a spark is dis-

charged through the mass, or in some cases the flame of hydrogen, or of the common illuminating gas will answer. The radiations from the luminous substance are concentrated on a narrow slit, then dispersed by a prism, and the spectrum observed visually or recorded by photography. The spectrograph, which is displacing the spectroscope, differs from the latter by the addition of a photographic camera and by the use of quartz lenses instead of glass, as the latter absorbs the larger part of the ultraviolet rays, which are highly actinic. The spectrograph has also the advantage of allowing the study of the spectra at leisure and retaining the record of them, as is seen in the illustrations on Fig. 5A, which shows the superposed spectra of iron and tungsten about half natural size, obtained by the spectrography of Féry.

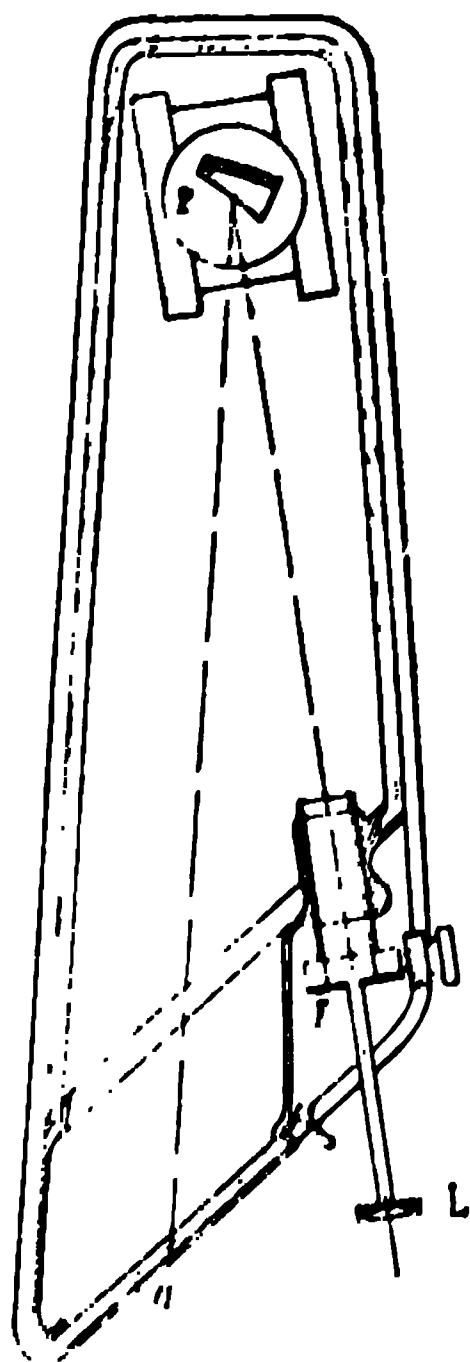


FIG. 5. Féry's Spectrograph.

L, Quartz lens.

F, Slit.

P, Quartz prism, with curved faces, the posterior face being coated with mercury.

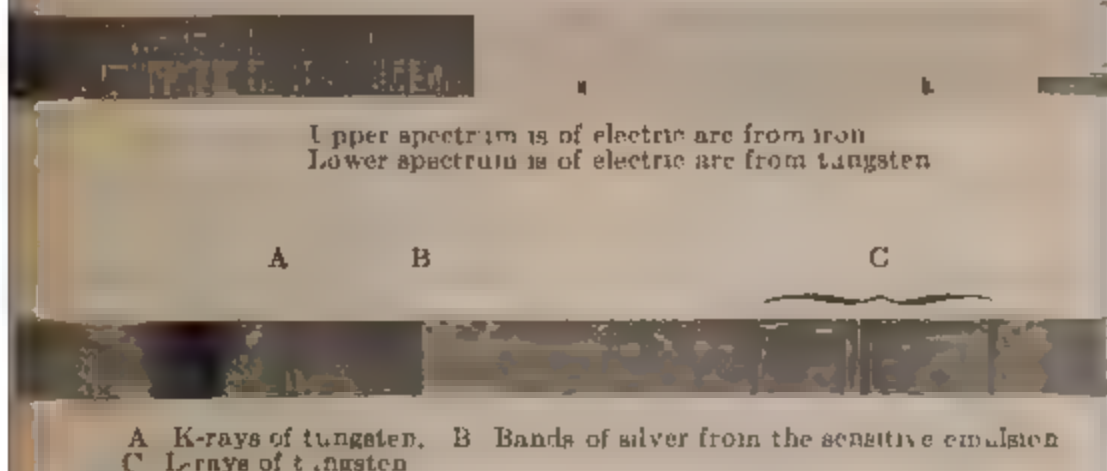
C, Frame for sensitive plate.

The spectra of the several elements differ in complexity, and are always simpler for the non-metals than for the metals; for many of

The spectra of the several elements differ in complexity, and are always simpler for the non-metals than for the metals; for many of

the latter it is sufficient to introduce a chlorid (if volatile) into the flame of a bunsen burner, or, in other cases, to volatilize an oxid in the electric arc. The spectrum obtained by the latter method is not pure, but as the lines of the metals are very numerous, and more intense than those of the non-metals, it is not difficult to identify the metal. What may be called the physiognomy of the spectrum should be observed, that is, the relative intensity of the

FIG. 5A.



lines, the differences according to the mode of producing it, arc or spark. That each line, strong or weak, given by an element has a definite wavelength and, therefore, position, not to be confused with that from any other element, is the principle of the application of spectrum analysis, developed by Kirchhoff and Bunsen, a method of research that has been so fertile that most of the elements discovered during the last fifty years have been found by its means. To the spectroscope is also due a

demonstration of the essential unity of the composition of the universe, for rays indicating terrestrial elements have been found in the light of many of the stars and particularly of the sun. The exceptions to this uniformity are rare and, moreover, interesting. Thus, corona of the sun emits a ray corresponding to wave-length 5303, which has not yet been identified with any known element, and is ascribed to a supposititious element *coronium*. The spectra of the nebulas are as yet not fully explained, but most of them show lines of hydrogen, helium and of an unknown element, termed provisionally, *nebulium*, with a ray of wave-length 3727, and possibly also 4959 and 5007.¹

So far all the elements found in the earth have not been found in the sun, which may be due to the unequal sensibility of the spectroscope to the several types of lines. This sensibility is very high for some elements, such sodium and lithium, which can be detected in quantity as small as a few millionths of a milligram, but in the case of other elements, the delicacy is much less, often because the lines are masked by impurities, so that before using the spectroscope, the substance to be tested

¹ It is possible to determine the atomic weight of a gas known only by a spectrum ray, by utilizing a principle of the kinetic theory, according to which the width of the line bears a relation to the speed of movement of the luminous particles in a luminous gas, and to the atomic mass. Buisson, Fabry and Bourget studying line 3727, in the spectrum of the nebula of Orion, found for nebulium an atomic weight of about 3. (*Jour. Soc. de Physique*, 1914.)

must be subjected to chemical purification. In proportion as the purity of the substance increases, the lines become more distinct and numerous, the first appearing, being not always the most striking of these seen in the pure spectrum. The most enduring of the lines of any element have been termed *ultimate rays*, by de Gramont, who has determined them for many of the elements.

Series Spectra.—The position of the lines of a given spectrum, independently of the state of mixture or combination of any element, will depend on certain physical conditions, such as the intensity of the magnetic field and the pressure. Thus, in the arc the lines of a given element are displaced towards the red; in the open arc by a very slight amount, but more marked when the arc is in a closed vessel with an air pressure of fifteen atmospheres. The most remarkable property is that the rays of a given element are not all equally affected by these changes of conditions, being capable of classification in series, by reason of their differing sensitiveness to changes in the magnetic field and pressure. These series have markedly different aspects, some lines being diffuse and others sharply limited, obeying in this respect the laws of position that can be expressed in an empirical formula, the formula of Rydberg, which is

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + p)^2}$$

in which n is the number of the waves (or the frequency of oscillation, which is the inverse of the

length of the wave) of the rays of the series, N_0 , a constant value for the spectra, 109675, m , one of the whole consecutive numbers, n_0 , the limit towards which n tends when m becomes infinite, and p , a number smaller than unity, characterizing each of the series.

Summarizing: A pure spectrum is decomposable into a principal series and several subordinate ones, almost as a complex sound is divisible into its fundamental note and its harmonics, but with less precision, for it often occurs that important lines cannot be placed in the series groupings. Thus, calcium gives four very strong lines that are not yet classifiable. In spite of these exceptions, the existence of these series spectra suggests that what we call elements may be after all not simple substances, but complexes, having an internal structure and not wholly non-convertible.¹

The phenomena of radio-activity, which will next be taken up, furnishes a direct proof of the relations that exist between certain elements.

RADIOACTIVITY AND ATOMIC DEGRADATION OF THE ELEMENTS

Discovery of Radioactivity.—It is known that a solid body interposed in the path of the cathode rays transforms them into x -rays, for instance, the glass walls of Crookes tube emit x -rays, becoming

¹ For a detailed study of spectroscopy, Marshall Watts' *Introduction to the Study of Spectrum Analysis*, and G. Urbain's *Introduction à l'étude de la Spectrochimie*, may be consulted.

at the same time phosphorescent. Some time after the discovery of the x -ray, Henry Poincaré suggested that inasmuch as the phenomena of emission and phosphorescence are inter-related, a phosphorescent substance should reciprocally emit x -rays. To test this view, H. Becquerel, in 1895, made experiments by exposing phosphorescent

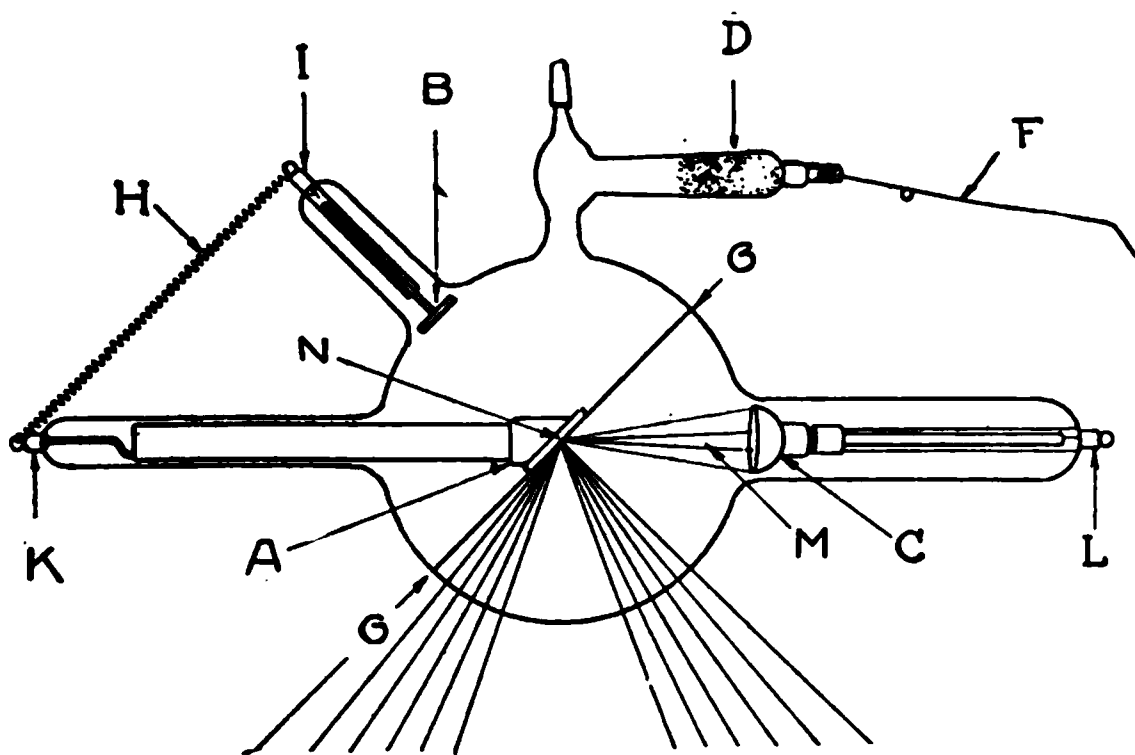


FIG. 6.— x -ray tube.

A, anode; *B*, assistant anode; *C*, cathode; *D*, regulating chamber; *F*, regulating adjuster; *G*, hemisphere; *H*, connecting wires; *I*, assistant anode cap; *K*, anode cap; *L*, cathode cap; *M*, cathode stream; *N*, focal point.

objects, in full light, to photographic plates wrapped in black paper, hoping to detect the x -rays which are capable of penetrating the paper and would affect the plate if any were emitted. The result was blank except with uranium potassium sulfate. Not only did this affect the protected plate, but the action was carried on for a long time in perfect darkness. It was evident that the action was due to

the salt, and that the general illumination and the phosphorescence were not causes. Some months later, Madame Curie undertook the investigation and studied it quantitatively, by an electrometric apparatus, a simple form of which is shown in Fig. 7.

The upper plate A, insulated and electrically charged, carries a slip of gold-foil, the angular deviation of which can be read on a graduated arc. The plate B is grounded. Upon it is placed a thin layer of the substance to be tested. The radiation from this substance renders the air between the two plates more capable of conducting electricity, and the gold-foil slip falls in consequence of this discharge,

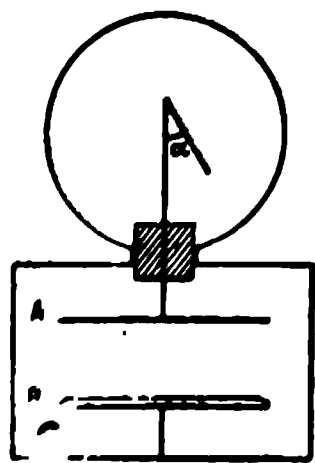


FIG. 7.

the rate of fall being in direct proportion to the intensity of the radiation. It was demonstrated that the intensity of the radiation is dependent on the uranium present, and not on any of the other elements; the property is purely atomic, and is possessed in greatest degree by uranium itself.

As a remarkable exception, however, it was found that the mineral pitchblende, an impure uranium oxid (containing among other elements thorium and lead) has a higher radioactivity than metallic uranium, which indicated the presence of another element of more powerful radioactivity. Trials with various fractions from chemical treatment of pitchblende enabled this element to be traced more closely, and Madame Curie, fractionating several

kilograms of the mineral, in association with Pierre Curie and G. Bémont, succeeded in localising and concentrating the radioactivity in a group of alkali-earth metals, and finally indicating an element with a radioactivity about three million times as strong, weight for weight, as that of uranium. The proportion of the new element, *radium*, present was 100 mg. per 100 kilos of the mineral. Radium gives a spectrum analogous to those of the alkali-metals and has a high atomic weight, but it differs from all other elements so far known in emitting spontaneously and continuously, a radiation that is equal to 118 calories per hour for a gram of the element, whether free or combined.

By these researches a new method of investigating the elements was introduced, the electrometer, an instrument several thousand times more delicate than the spectroscope.

Analysis of the Radiations.—Radium emits a complex radiation, in which three types have been found, termed respectively, alpha, (α) beta (β) and gamma (γ), the order of penetrating power being that of the titles. The alpha rays are but feebly penetrating, being composed of material particles charged with positive electricity; the beta rays are of the same nature as the cathode rays, and are electrons charged with negative electricity, and have no mass, or almost none. The gamma rays are very penetrating, and of the same nature as the x-rays, that is, are due to vibrations of the same order of those of light, but of wave-length about

RADIOACT

Uranium I.....	At. wt. 238.5
(5.10 ⁹ years)	↓ α
Uranium X.....	234.5
(24.6 days)	↓ β
Uranium X ₁	234.5
	↓ β
Uranium II.....	234.5
(10 ⁶ years)	↓ α
Ionium.....	230.5
(10 ⁶ years)	↓ α
Radium.....	226.5
(2000 years)	↓ α
Radium emanation.....	222.5
(3.85 days)	↓ α
Radium A.....	218.5
(3 minutes)	↓ α
Radium B.....	214.5
(26 7/8 minutes)	↓ β
Radium C.....	214.5
(13 1/2 minutes)	



Uranium C.....	211.5
(4.5 second)	↓ α
Uranium D.....	210.5
(years)	↓ β
Uranium E.....	210.5
(days)	↓ β
Uranium F.....	210.5
(days)	↓ α
Uranium G.....	206.5
(stable)	

Radium C₂.....
(1.4 minute)

RMATIONS

.....	At. wt. 232.4		
rs)	↓ α		
m.....	228.4		
	↓ β		
m II...	228.4		
	↓ β		
im	228.4		
	↓ α		
.....	224.4		
	↓ α		
anation	220.4		
)	↓ α		
.....	216.4		
d)	↓ α		
.....	212.4		
)	↓ β		
.....	212.4		
)	↓ β		
.....	212.4	Thorium D.....	208.4
d)	↓ α	(3.1 minutes)	↓ β
.....	208.4		
	↓ β		
.....	208.4		

Actinium.....	226.5
	↓ β
Radioactinium...	226.5
(19.5 days)	↓ α
Actinium X.....	222.5
(10.2 days)	↓ α
Actinium emana-	
tion	218.5
(3.9 seconds)	↓ α
Actinium A.....	214.5
(0.002 second)	↓ α
Actinium B.....	210.5
(36.1 minutes)	↓ β
Actinium C.....	210.5
(2.15 minutes)	

ome of the atomic weights given in this table are not exactly those d under international agreement, but the differences are slight and t the principles which the table is intended to set forth. The weights re of earlier date.—Tr.

one-ten-thousandth that of ordinary visible light. The alpha and beta rays are of the nature of matter, the gamma rays of energy. All these rays possess high velocity similar to that of light but less. The alpha and beta rays, carrying electrical charges, are capable of being diverted in a magnetic field, the diversion being of opposite character, since they are oppositely charged; the gamma rays carrying no charge, are not influenced by the magnet. These differences permit of separation of the different rays by the selective action of a magnetic field.

Mean Duration of Life of the Radioactive Elements. Rutherford and Soddy have given an explanation of these facts, now generally accepted, and moreover in some cases verified by experiment, namely, that an atomic disintegration occurs. A radioactive element is a substance undergoing evolution; it is disintegrating into other substances, stable or unstable. It is an explosive, which, in bursting, throws out one or more particles inferior in weight to its atoms, also rays, α , β , γ , which are ultimately resolved into heat. The explosion, however, is not instantaneous, or rather, does not involve the whole mass at the same moment. Of the great number of atoms that compose the radioactive substance, most are inert at any given moment, and only a few become suddenly active, for causes not yet known. The emissions are provoked by the development of radioactivity in the atoms, and it may be assumed that the number is in proportion to the radioactivity itself. The action diminishes with

time, at such a rate that diminution at any instant is proportional to the intensity at that instant.

Let I_0 be the intensity at the instant from which time is counted: and I_t the intensity at any time, t , that is t seconds after the time when the radiation is I_0 , and e the basis of the Napierian system of logarithms (2.718), and l a constant (see below), then

$$I_t = \frac{I_0}{e^{lt}}$$

The number of radioactive atoms will follow the same law of decrease in which N_0 is the number of

$$N_t = \frac{N_0}{e^{lt}}$$

atoms at the instant from which time is reckoned, and N_t the number of atoms at the time t .

The magnitude of l being very different for the different radioactive elements serves to differentiate them fully from each other, but we can replace it usually by its reciprocal,

$$\theta = \frac{1}{l}$$

(in which θ represents temperature), a magnitude more expressive since it represents the sum of all the ages of radioactive atoms, divided by the total number of atoms existing at a given instant. This is the mean duration of the life of the element, being for radium, 2500 years.

Radium Emanation.—Radium and its compounds, confined in a closed vessel, disengage a substance detectable by the electric conductivity that it

imparts to the atmosphere of the vessel, but this must not be confused with radium radiations, since it is displaceable as a gaseous substance. It is in fact a radioactive gas becoming liquid at -153° , and a new element, which exhibits a characteristic spectrum and is called *niton*. It might easily escape detection but for its continual production from radium, for its life is only about 92 hours on the average.

Radioactive Transformations.—The spontaneous transformation of radium into the emanation (*niton*) is only a step in a series of which uranium is the first point. Uranium produces radium, which is never found in other than uranium containing minerals, but uranium has a life of about eight million years, hence the transformation of it into radium is much more slow than that of radium into its emanation.

From the mean duration of the life of the emanation and the quantity of heat that it disengages, we can calculate the amount of energy set free by an atom, an amount quite considerable in proportion to the mass that is concerned in the action, and which is such that the degradation of a given volume of radium emanation liberates about three million times more calories than the explosion of an equal volume of detonating gas (2 volumes of hydrogen to 1 of oxygen).

To reverse the course of such a phenomenon, and reconstitute the degraded element, a vast amount of energy would be needed, and it has been so

far impossible to divert or accelerate the spontaneous transformation of an element, the constant λ having shown itself to be independent of all conditions of temperature, electric discharges, influence of a magnetic field, etc. Thus may be explained the failure of all the older efforts at transmutation.

Radium emanation in its turn is disintegrated, as it is radioactive, and forms a series of elements, each of which is distinguished from the others by the mean duration of its life and by the composition of the radiation that it emits. Three series are now known, two derived from uranium and thorium, respectively, elements long known, and the third from *actinium*, discovered later by Debierne, in pitchblende. The actinium series shows a steady fall in activity from the beginning to the end of the series, the final products being inactive.

Atomic Weights of Radioactive Elements.—If, after having isolated the radium emanation, its spectrum is observed for a limited time, it will be noted that during the rapid degradation, the characteristic lines fade out steadily and are replaced gradually by a line characteristic of helium. This important observation by Ramsay and Soddy in 1903 furnished the first instance of the spontaneous formation of an element already known, and not radioactive. The experiment showed that a connection exists between the emanation and helium, which was more exactly determined later. It was found, by several physical methods, notably the deviation of the alpha rays by a magnetic field, that the mass of each of the

projected particles of which these rays consist is equal to four times that of hydrogen, that is, to the atomic weight of helium. Rutherford has inferred that the atoms of ordinary helium are merely alpha rays deprived of their active powers.

The following experiment proves this. If the radium emanation is sealed in a small glass tube, the walls of which are not thicker than 0.01 mm., the atoms of helium, projected with high velocity, under the temporary form of alpha rays, pass through these walls, and, by reason of the highly characteristic and delicate spectroscopic features of helium, this substance can be found at the expiration of a few hours in the space surrounding the thin-walled tube. The formation of helium from the emanation is, therefore, established, as well as the transitory condition of the helium as the alpha rays. Now, if the alpha particle is an atom of helium, the atom that emits it should lose 4 units of its weight. This is demonstrated by the following equation, in which the atomic weights of the three elements concerned have been determined by direct methods, to wit: A chemical method for radium, vapor density for helium, velocity of diffusion for the emanation.¹

¹ The velocities of diffusion or flow of two gases under the same pressure are inversely proportional to the square roots of their densities. This ratio gives a method of determining the molecular weight of a gas by comparing its velocity of diffusion with that of hydrogen. It is known, moreover, that radium emanation is monatomic and has zero valency, therefore, without chemical affinity, as are all the gases of its group (the so-called "noble" gases) and its atomic and molecular weights are the same.

$$\text{Radium} = \text{Emanation} + \text{Helium}$$

$$226.5 = 222.5 + 4$$

In the same way, there is a loss of three particles in the transformation of uranium to radium.

$$\text{Uranium} = 3 \text{ Helium} + \text{Radium}$$

$$238.5 = 3 \times 4 + 226.5$$

To be exact, we can distinguish two types of atomic degradation, those which occur with emission of alpha rays and a diminution of 4 units in the atomic weight, and those accompanied by emission of beta rays—the mass of which is insignificant¹—and which give rise to atoms differently constituted from the original atoms, but without change of atomic weight. Examples of this will be seen in Table A, pp. 52, 53.

Positions of the Radioactive Elements in the Periodic System.—How does the periodic classification adapt itself to these numerous new elements? To place them it is not alone necessary to know their respective atomic weights, for these are all high, and assignable to a position in the table in which there are many gaps, but it is necessary to determine the chemical characters of each element, that is, the family or group to which it belongs. This problem, which seems so difficult in dealing with substances that are obtainable in only very minute quantities, has been solved in several cases by a method based on the data of isomorphism.

¹ About $\frac{1}{1700}$ of that of an atom of hydrogen.

Take, for instance, the determination of the group to which thorium X belongs. Different metallic salts are crystallized in association with a salt of this substance, and by means of the electrometer, the crystals in which the thorium X is located can be detected. If the thorium X remains in the mother liquor, that is, is not associating with the crystalline mass, then it has no resemblance to the metal under comparison. If, on the other hand, the electrometer shows that it has distributed itself between the crystalline mass and the mother liquor, then the salts are isomorphous. Now, of different salts tried, those of barium alone show the power of crystallizing with thorium X and the latter is, therefore, an alkali-earth metal with an atomic weight of 224.4. It should, therefore, be placed below barium and on the same line with thorium. Generalizing from these facts, Fajans and Soddy have proposed the following two rules for the succession of radioactive elements:

1. When there is a loss of an alpha particle, the element loses four units of its atomic weight, and retrogrades two columns in the periodic table (from the zero group to the 6th group when the element is monovalent). Thus, tetravalent thorium passes into bivalent mesothorium I; bivalent radium passes into non-valent emanation (niton).

2. If the degradation is caused by the loss of a beta particle, the element produced finds place in the immediately adjacent family and the valency increases without change of atomic weight.

Isotopes.—One of the results of these shiftings to right or left in the table, is that the same place may become the assignment of several elements. An example is thorium X (224.4), an alkali-earth metal, the assigned place of which is also occupied by radium (226.5). According to Fajans, this is a normal and not an abnormal condition, and if we carry out the principles of the two laws just stated, in application to all the elements of Table A, they will take their place in the periodic classification as indicated in Table B, p. 62, which is an appendix to Table A.

Each of the places in the periodic classification is not the domain of a single element, but of a group of elements, the members thereof being termed *isotopes*. They resemble each other to the highest degree chemically. They are not merely analogous, as are the metals of the potassium group, or merely very difficult to separate, as are the associates of lanthanum, but they are practically incapable of separation by known chemical means, when they are once intermingled. The separation of them is only possible by physical methods, based on the differences in their atomic weights, for instance, in the case of gases, by the difference in the rate of diffusion.

It has not yet been proved that this conception is applicable to the elements with very low atomic weights¹; it is not impossible that some recent and

¹ For some investigations into possible isotopy of chlorine, see a paper by W. P. Harkins, *Science*, [n.s.], 1920, **51**, 289.—Tr.

TABLE B.—POSITION OF THE RADIOACTIVE ELEMENTS IN THE PERIODIC SYSTEM

0	I	II	III	IV	V	VI
	197.2 Au	200.6 Hg	204.4 Tl 208.4 Th D 210.5 Ra C ₂	207.1 Pb 206.5 Ra G 208.4 Th D ₂ 210.5 Ra D 210.5 Ac B 212.4 Th B 214.5 Ra B	208.5 Bi 208.4 Th E 210.5 Ra E 210.5 Ac C 212.4 Th C ₁ 214.5 Ra C ₁	210.5 Ra F 214.4 Th C ₂ 214.5 Ra C 214.5 Ac A 216.4 Th A 218.5 Ra A
218.5 Ac Em 220.4 Th Em 222.5 Ra Em	Ac X ₂ 218.5 Th X ₂ 220.4 Ra X 222.5	Ac X 222.5 Th X 224.4 Ra 226.5 Mes Th I 228.4	Ac 226.5 Mes Th II 228.4	Ac Rad 226.5 Th Rad 228.4 Io 230.5 Th 232.4 UX 234.5	UX ₂ 234.5	U II 234.5 U I 238.5

very delicate experiments on which the conception rests may be subject to revision, but the general principle seems to be established by the following remarkable results.

The place of lead in the table is a point at which the inactive substances of three series of degradation converge. If these are really isotopes and inseparable from lead, the atomic weight of the metal will depend on its source, that is, the proportion of isotopic elements that are associated with it. Now the accepted atomic weight of lead (207.2) is intermediate to those of the isotopes in Table B. Several investigators have recently determined the atomic weight of specimens of lead from different sources, and have obtained figures appreciably different, according as the metal was extracted from radioactive or inactive minerals. The following figures quoted from Richards and Lemberg will illustrate the point.

Lead from Carolina pitchblende. . .	206.40 ± 0.05
Lead from Joachimsthal pitchblende.	206.57 ± 0.02
Lead from carnotite (Colorado). . .	206.59 ± 0.01
Lead from thorianite (Ceylon) . . .	206.82 ± 0.01
Lead from pitchblende (Cornouailles)	206.86 ± 0.02
Lead from galenite	207.14 ± 0.01

The following figures were obtained by Maurice Curie.

Lead from uraniferous minerals .	206.36 to 206.64
Lead from galenite.	207.01
Lead from monazite	207.08

Finally, Soddy and Hyman obtained for lead from Ceylon thorite, the atomic weight 208.4.

Table B indicates analogous differences for bismuth, thallium and uranium, but no verification of such relations has yet been obtained.

STRUCTURE OF THE ATOM

The Atomic Number.—According to the rule of Fajans and Soddy (p. 60), a transformation of a radioactive element, with loss of a β ray, shifts the transformed element towards the right hand of the periodic table and places it in the group immediately adjoining its former group and of higher valency, while the loss of an α ray, shifts the element in a contrary direction. Hence, the charge gained or lost by an element determines its place in the periodic table. The electron β is inseparably connected with a unit charge of negative electricity, and the α particle is known by direct measure to carry two unit charges of positive electricity. It will be sufficient then to enumerate in the natural order of numbers, beginning with hydrogen as 1, the places of the elements in the increasing order of their atomic weights, to give to each a new coefficient—*atomic number*—the great importance of which has been shown by Moseley in a study of the rays characteristic of the elements.¹

Relation Between the Atomic Number and the High-frequency Spectra of the Elements.—The terms “characteristic x-rays” and “secondary rays” have been applied to the radiations emitted by elements

¹ Moseley, *Phil. Mag.*, 1913, **26**, 1024; *ibid.*, 1914, **27**, 703.

when they are struck by rays coming from the x -ray bulb. These secondary rays, like the x -rays themselves, consist of vibrations of extremely short wave length and high frequency, with penetrating power that increases with the increase of the atomic weight of the element upon which the x -rays impinge. It has been discovered by test of their penetrating powers, that they are characteristic for each element, and can be classed in at least two series, termed respectively, series K and L . The differentiation of the several rays can be clearly made by a new spectroscopic method, which consists in reflecting them from the surface of a crystal, which is a natural grating much finer than can be made by mechanical processes (see appendix).¹

The spectra of these secondary rays are much less complex than the ordinary luminous spectra, as is illustrated by the x -ray spectrum of tungsten, figured by de Broglie, in b , plate 1. These spectra are made up of a few lines which are shifted regularly from one element to the other in such a manner that the wave-length changes according to a law expressed in the following equation in which ν is

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = A(N - B)^2$$

the frequency of vibration, λ the wave-length, A and B certain constants, and N a whole number characteristic of each element, identified with the atomic number as indicated in Fig. 8.

¹ See de Broglie, *Jour. d. Physique*, [5], 1914, 4, 101, 265, and *Revue Scientifique*, 1915, 577.

FIG. 3 (1).—Relations between the atomic numbers and high-frequency spectra of certain elements.



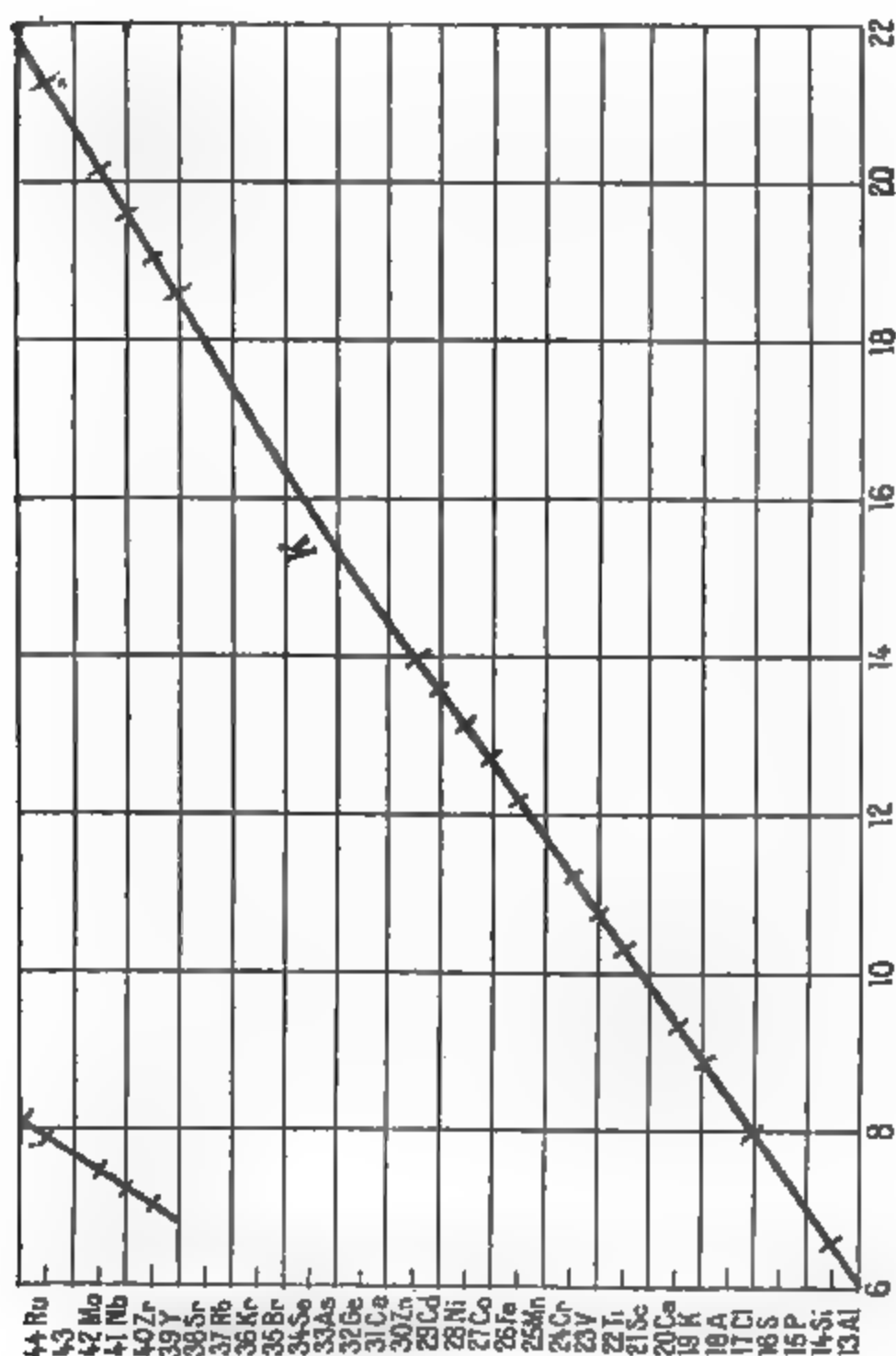


FIG. 8 (2).

Until the present, experiments have only been practicable with the elements ranging from aluminum to gold, both inclusive, but they are sufficiently demonstrative to be applicable to any element. Assigning to aluminum, the number 13, which is derived from the table on page 42, starting with hydrogen as unity, the whole series of consecutive numbers reproduces exactly the periodic classification, even to its blanks and anomalies. Thus, cobalt (58.9) precedes nickel (58.7) by reason of the chemical resemblances between cobalt and rhodium, on the one hand and nickel and palladium on the other. The vacant places are here more suggestive of new elements than under the older arrangement; three only of them, 43, 61, 75, are available within the limits of aluminum and gold, and one of these is among the rare earths group. It must be borne in mind that the same number may apply to several isotopic elements. It seems, therefore, definitely, that it is the number and not the atomic weight which is the actual base of the periodic classification.

STRUCTURE OF THE ATOM.¹ The present day views are here briefly set forth, it being premised that many modifications may take place as results of investigations.¹

Electrons.—All atoms contain a common constituent, the electron, the discovery of which resulted especially from studies made of the phenomena of the Crookes tube. Differing completely from light, the cathode rays are made up of distinct corpuscles,

¹ Sir J. J. Thomson, *The Atomic Theory*, Romanes lecture, 1914.

of extremely minute mass, about $\frac{1}{1700}$ of that of the atom of hydrogen. These corpuscles are negatively charged and have a high velocity, approximately 50,000 kilometers per second, exhibited in the electrization of all gases, also by the reflection of rays of ultra-violet light from a metallic surface, in the radiation of radioactive bodies (β rays), in the incandescence of metals, and even in some exceptional chemical reactions. The velocity is dependent upon the electric potential influencing them, but the charge and the mass are always the same, whatever may be the circumstances of their liberation. The electron is, therefore, a universal constituent of matter.

The Positive Nucleus.—To compensate for the negative charges of the electrons, the neutral atom should contain a positively charged mass, which Rutherford considers as reduced to a very minute central nucleus about 0.0001 of the diameter of the whole atom. Around this positive nucleus, in which is concentrated the individuality of the atom and almost its entire mass, the electrons circulate, in number about equal to the half of the atomic weights. Helium (at. wt. 4) has 2 electrons, carbon (at. wt. 12) has 6, oxygen (at. wt. 16) has 8, but hydrogen departs from the rule having one electron and the positive nucleus. Moreover, though all the electrons are identical among themselves, they probably have not exactly the value as constituent particles, for it seems illogical to assume the same origin to the electrons that are

emitted in such a peculiar transformation as that of the radioactive substances (β rays) as to the electrons that are liberated in such a simple change of valency as occurs when ferrous salts become ferric. The electrons in the former instance, probably come from a deeper and more essential part of the atom than do those that are emitted in the latter case.

It can also be assumed that the electrons are arranged in several concentric groups, and even that they may enter in part into the central nucleus, the positive charge of which may be merely an excess over the negative charge of the included electrons, that is the *algebraic sum* of the element. The electrons of the exterior zone, more mobile and less strongly bound to the mass, will be more sensitive to external influences, and the properties of which they are the basis will be modified when the atom is united to another atom. These external zones will be the domain of the ordinary physical and chemical properties, which vary with the atomic weight, and which vary periodically, (see p. 35), as if an accumulation of electrons, correlated with the increase of atomic weight, terminated by developing a critical instability, periodically upset to give way to a more stable condition. To the internal regions of the atom will belong the strictly atomic properties, not modified by combination, such as the secondary radiation, this not manifesting any periodicity.¹

¹ For further discussion of theories of the structure of the atom, see papers by Irving Langmuir, *Proc. Nat. Acad.*, 1919, **5**, 252 and *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 868.—Tr.

CHAPTER V

PROPERTIES AND THEORIES OF SOLUTIONS

A maxim of the alchemists, confirmed by all modern experience in chemistry was that substances react only when dissolved. Chemical action does not take place at a distance; it requires intimate contact, that can only be realized between dry substances by high compression, but it is usually brought about by the intervention of a third substance, a dissolving liquid. This condition is so important that substances, such as lime and carbon dioxid or hydrogen and oxygen which have high mutual affinities will not combine unless some water is present.¹

We cannot by any general rule, as yet, predict if a given solid is soluble in a given liquid, but usually there is some chemical resemblance though often slight, between the solvent and the substance dissolved (solvend). Thus mercury is a metal and it dissolves only metals; water dissolves a great number of mineral substances and not a very large number of organic substances, its action being

¹ Fusion will in many cases bring about combination without the presence of any third substance, but it has been shown that some gaseous mixtures such as carbon monoxid and oxygen will not react if perfectly dry.—Tr.

especially noticeable on those substances which have some resemblance to its molecular structure, such as the organic acids, alcohols and carbohydrates, which contain the group HO, hydroxyl. In the same way, the liquid hydrocarbons dissolve the solid hydrocarbons. In this respect, solution differs distinctly from combination, as the latter is usually more active in proportion as the substances are different. Solution also differs from combination in not being governed by the law of definite proportions, since the action may take place in a wide range of proportions, and lastly, solution when it is not accompanied by chemical action as a secondary effect, takes place with reduction of temperature (endothermic) while most true chemical actions are accompanied by heat disengagement (exothermic).

The consideration of dilute solutions will be first taken up, as these are applicable to the determination of molecular weights, then the concentrated and saturated solutions and lastly, the solid solutions.

DILUTE SOLUTIONS

Cryoscopy, Ebullioscopy, Osmotic Pressure.

Cryoscopy. (Determination of Freezing Point). The freezing point of a solution is always lower than that of the pure solvent, the amount of depression being influenced by the nature of the solvent, the concentration of the solution and the molecular weight of the dissolved substance.

The laws of this phenomenon were early indicated by several investigators, notably the English scientist, Blagden, in 1788, but F. M. Raoult was the first to demonstrate for non-saline substances, in dilute solution, the principle in the following form, simple and widely applicable, which serves as a method for determining the molecular weights of substances in solution.

Raoult's Laws (1) *In the case of a given substance, the depression of the freezing point, that is, the difference between the freezing point of the pure solvent and that of the solution, is proportional to the concentration of the solution.*

2. *Different substances dissolved in equal numbers of molecules in the same kind of solvent, depress the freezing point in equal amount.*

Let D represent the amount of depression of the freezing point corresponding to a weight w of a given substance, dissolved in 100 grm. of solvent, D' the depression corresponding to the weight w' , of the same substance. Then, by the first law

$$\frac{D}{D'} = \frac{\frac{w}{100}}{\frac{w'}{100}} = \frac{w}{w'}$$

By the second law, if w' is equal to M gram-molecules dissolved, D' becomes a constant appertaining to the solvent employed and

$$D = K \frac{w}{M} \text{ from which } M = K \frac{w}{D}$$

In other words, it is the number of molecules of the substance dissolved in the unit volume of solvent that determines the depression of the freezing point.

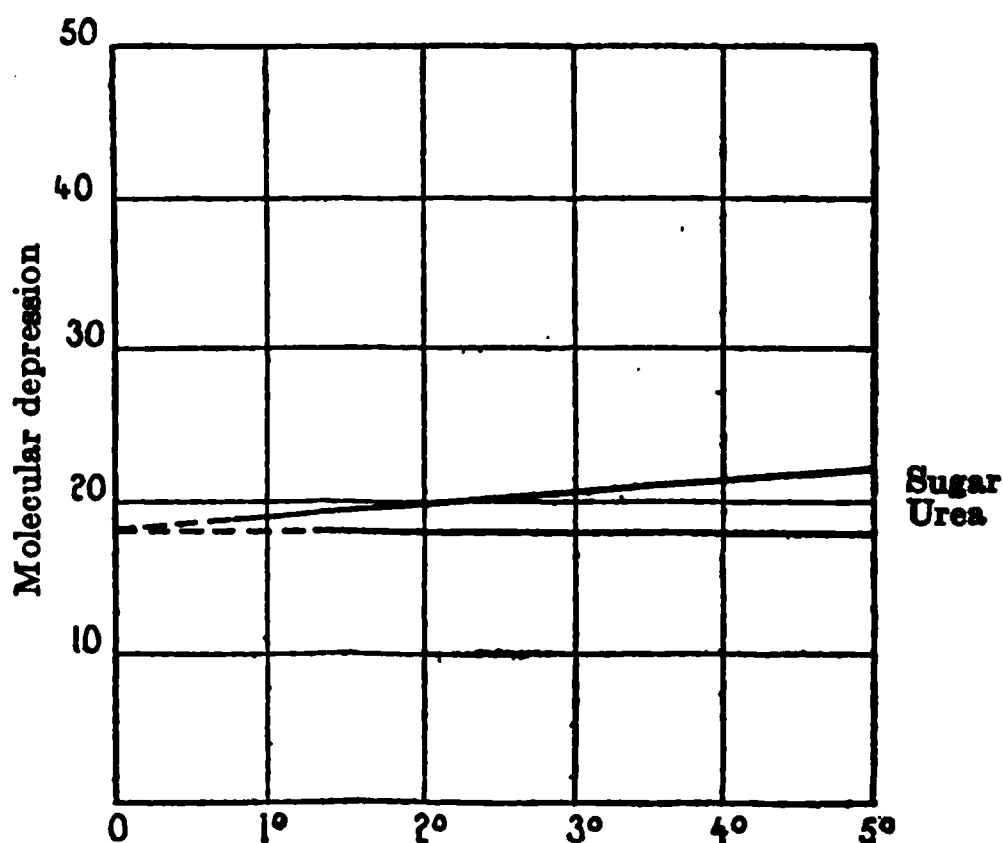


FIG. 9.—Depression of freezing-point of water.

Determination of K .—If Raoult's laws were rigorous for concentrated solutions, the determination of K could be made by dissolving a gram-molecule of a substance the molecular weight of which is known in a given solvent and measuring the depression, which would be equal to K , but such concentrations are not easy to measure and often impossible to obtain, on account of the low solubility of the substance. Instead, therefore, a minimum weight of a known substance is dissolved in a given solvent and from the observed depression is deduced

$$K = M \times \frac{D}{w}$$

The measurement, repeated with several solutions and with decreasing concentration, can be represented on the ordinates of a diagram, of which the abscissas are the concentrations, or what amounts to the same thing, the depressions, from which, by extrapolation, the molecular depression at the origin can be deduced, that is, the value of K at infinite dilution, at which point the laws of cryoscopy are exact. The following data are obtained with the usual solvents.

	Freezing point	K
Water.....	0.0	18.5
Acetic acid.....	16.7	39.0
Phenol.....	39.0	74.0
Benzene.....	5.5	49.0
Ethylene bromid.....	9.7	118.0
Nitrobenzene.....	5.3	70.7

The value of K being known for a given solvent, a weight W , of a substance of the molecular weight is to be determined in 100 gram. of the said solvent, and the depression of the freezing point corresponding to D , recorded. Then

$$M = K \frac{w}{D}$$

It is best to make several determinations with decreasing concentrations, and deduce the value of M at the point of infinite dilution, that is, under the conditions in which the value of K was fixed.

Procedure.—A form of apparatus used is shown in Fig. 10. The solvent is placed in the tube *A*, separated from the cooling material *R*, by a tube a few millimeters wider. The temperature of the cooling material is kept a few degrees below the estimated freezing point, and when the thermometer *T* (which should be sensitive to $\frac{1}{50}$ of a

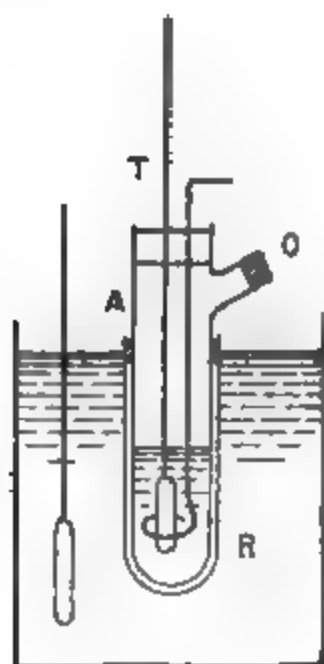


FIG. 10.

degree) indicates a temperature a little below that of the assumed freezing point, the super-fusion which often occurs in such cases, is broken by introducing into *A* a crystal of the substance under test. This crystal should have been obtained by freezing some of the substance in a separate vessel. The mixture is stirred and the temperature will rise to the true freezing point, which is read on the thermometer. The operation conducted with a

solution of known concentration indicates a temperature θ' ; the depression sought is expressed:¹

$$D = \theta - \theta'$$

In precise experiments it is necessary to avoid a great difference between the temperature of the solution and that of the cooling bath; the latter



FIG. 11.



FIG. 12.

¹ The difference D being the important point, absolute accuracy of the thermometer is not essential, provided it is very sensitive. Thermometers have been made especially for these determinations with a very slender stem, in which the volume of the mercury can be varied at will. Such instruments are adapted to measure with precision differences in regions of temperature quite distant from each other. One of the simplest forms of this type is the differential, automatic thermometer of Ruelle of Paris. Fig. 11 shows how the excess of mercury is expelled as desired by heating. Fig. 12 shows how this mercury can be drawn back into the reservoir by cooling.

should be kept at about 0.1 below the freezing point. These extreme precautions are not usually needed and a single test will often suffice to determine the relative magnitude of the molecular weight, which is the problem most generally presented in organic chemistry. The molecular weights of many non-volatile bodies, which are not amenable to the vapor density method have been determined by cryoscopy. Among these substance, is xylose, a carbohydrate which cannot be volatilized without complete decomposition, but which is very soluble in water. Its approximate molecular weight, ascertained by cryoscopy, is 154, and its empirical formula, established by elementary analysis, CH_2O . The molecular weight calculated from the empirical formula will be 30, but the cryoscopy data show that the weight should be about five times this amount, hence the formula is $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ giving a molecular weight of 150.

Ebullioscopy. (Determination of boiling point.) The tension of any liquid at a given temperature is depressed by a substance in solution, according to laws essentially the same as those of cryoscopy. The depressions of tension of dilute liquids are in proportion to the raising of the boiling points. Designating by D the difference between the boiling point of the solution and that of the pure solvent, we will have

$$D = K \frac{w}{M}$$

w being the weight of the substance in 100 grm. of the solvent and M the molecular weight. This principle, analogous to cryoscopy, is applicable to many cases, but is not extensively employed.¹

Analogies between Dilute Solutions and Gases.
Osmotic Pressure.—Three good reasons are known for regarding the physical structure of dilute solution (upon which depend the phenomena of cryoscopy and ebullioscopy) as comparable to that of gases, in the sense that the dissolved substance is distributed through the solvent in the form of free and mobile molecules in the same manner as the molecules of gases are free and mobile, and perhaps more mobile yet in the empty space in which they are contained.

The first suggestion of this relation was made by Gay Lussac, who was led to it by observing the common property of liquids and gases to diffuse freely, but the principle was not precisely set forth until 1877, when Van't Hoff based it on observations made by the botanist, Pfeffer, who showed that vegetable cells examined under the microscope, swell when submerged in pure water and shrivel in strong saline solutions. In each case, the action is due to the tendency of the respective concentrations within and without the cell to equalize themselves. The texture of the cell-membrane permits

¹ The constant K is related to the absolute temperature and to the latent heat of fusion or of vaporization, by a thermodynamic formula due to Van't Hoff:

$$K = \frac{1.98T^2}{L}$$

the liquid to pass through in either direction and is not penetrated by the molecules of the dissolved salt. The cell-wall is *semi-permeable*, and exercises a selective action between the molecules of the solvent and solvend, respectively, in somewhat the same manner that red hot palladium allows hydrogen to pass through it, but not other gases. If such a semi-permeable membrane can be made with perfectly rigid walls, charged with a given saline solution and immersed in pure water, it is only necessary to attach a manometer to determine the force (osmotic pressure) which the water exercises in penetrating the cell and diluting the contents. Pfeffer's artificial cell met the requirements. The porous cup of the ordinary voltaic cell is filled with a dilute solution of copper sulfate, and immersed in a dilute solution potassium ferrocyanid; these meeting within the wall of the cup, form on contact, copper ferrocyanid.¹

When the cell has been prepared, a somewhat difficult matter, a solution of known concentration is placed in it, and it is then hermetically closed with a manometer, and the height of the liquid which equilibrates the osmotic pressure is measured. It

¹ Fouard has made cells by using a metallic web coated with a thin layer of collodion which is impregnated with copper ferrocyanid. By this method it is more easy to determine the proper condition of the membrane than with the porous cell. Such a cell, however, though it has not the rigidity needed to determine the absolute osmotic pressure, serves very well when the problem is to fix, by the zero method, the concentration of typical solution in the outer vessel in equilibrium with a solution in the interior.

is seen at once that this pressure is considerable, and further, that it is proportional to the concentration of the dissolved substance at the absolute temperature. The following figures, obtained from a solution of sucrose, will show the general facts.

1. At the same temperature:

Concentration, per cent.	Pressure in mm. mercury	Pressure for unit of concentration
1	535	535
2	1016	508
4	2086	521
6	3075	513

2. At the same concentration:

Temp. °C.	Abs. temp.	Pressure in mm. mercury	Pressure calcu- lated from the first point by $51 \times DT$
14.2	287.2	510	
15.2	288.2	521	512
32.0	305.0	544	541
36.0	309.0	567	549

Of late, the experiments of Pfeffer have been repeated in England and America with extreme care, and Van't Hoff's conclusions based on earlier investigations have been confirmed. Osmotic pressure of solutions obeys in the same manner as gases,

the laws of Boyle and Mariotte and of Gay Lussac, which can be expressed by the usual equation, viz.

$$pv = p_0v_0\alpha T = RT$$

It is known that the value of R is the same for all gases, on the basis of the gram-molecule, which invariably occupies the space 22,300 cc. (22.3 liters) at 0° and 760 mm. pressure, or 1033 grm. of mercury per sq. cm.

$$R = \frac{1033 \times 22.3}{273} = 84.3$$

With a solution, such as 1 per cent. of sucrose in water, of which the osmotic pressure at 7° is 510 mm. of mercury (693 grm. per sq. cm.) and the volume of one gram-molecule—342 grm. of sucrose—is 34,200 cc. (34.2 liters) the equation will be

$$R = \frac{p_v}{T} = \frac{693 \times 34.2}{273 \times 7} = 84.8$$

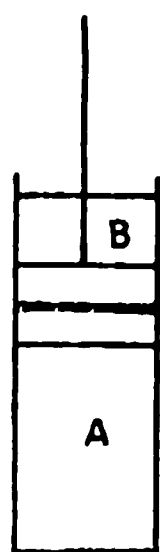


FIG. 13.

In other words, the analogy is so complete that the pressure exerted by a gram-molecule of a substance in 22.3 liters of solvent is equal to 1 atmosphere as is the pressure of any gas of which a gram-molecule occupies 22.3 liters.

It can be said further, if a solution A is held (see Fig. 13) under a semi-permeable piston which separates the solution from pure water B , the substance in solution will exercise the pressure that it would exercise if it was entirely gasified in the space which it occupies. Pressure greater than this on the pis-

ton will cause water to pass from A to B, that it will concentrate the solution the same proportion as the volume of any gas in the space would be compressed. Similarly, the solution left undisturbed will expand by absorbing water from B, in the same manner that a gas would expand spontaneously under the influence of the kinetic action of its molecules.¹

MOLECULAR ANOMALIES OF GASES AND SOLUTIONS

Dissociation

Dissociation of Gases.—Some volatile substances have vapor densities not in accord with their molecular weight as determined by their formulas. Phosphoric chlorid, PCl_5 , of which the theoretical vapor density is

$$\frac{208.5}{2} \times 0.0695 = 7.22$$

has a density very much below this, which, moreover, diminishes steadily as the temperature rises. It is not now thought, as was formerly, that this is merely an unexplained exception to Avogadro's postulate, but that the compound suffers partial decomposition on heating, into phosphorous chlorid and

¹ Investigations made by Morse show that to make exact comparison between the osmotic pressure of a solution and the pressure which the dissolved substance would exert if gasified in the given space, it is necessary to consider the volume of the solvent and not that of the solution.

The manner in which each molecule of a dissolved substance aids in depressing the freezing point has not been determined; neither has the mechanism of the semi-permeable membrane.

chlorin, which supposition is confirmed by the greenish tint that the vapor exhibits. The higher the temperature the greater the amount of decomposition, and the figure for the density continually approaches to 3.61, which is that of a mixture of PCl_3 and Cl_2 . Reciprocally, by cooling, the chlorin re-unites with the phosphorous chlorid, reproducing the phosphoric form, and at each temperature there is a specific degree of equilibrium between the two conditions and a balance of activity of the reactions so that the action is *reversible*, and is represented thus,



This is an example of dissociation, a general phenomenon, discovered by Henri Sainte Claire Deville.

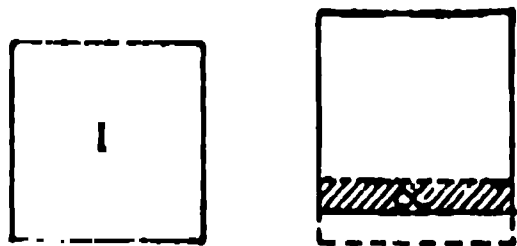


FIG. 14.

In a homogeneous mixture of dissociated gases, the extent, or co-efficient, of dissociation, varying

with the temperature, is easily calculated by taking the dissociation of phosphoric chlorid as an example and assuming some temperature. Defining this co-efficient as the ratio of the number of dissociated molecules to those undissociated, we can calculate its value, say at 182° , at which temperature the density of phosphoric chlorid is 5.08 determined by direct experiment. If the initial volume—or the initial number of molecules—of PCl_5 is taken as 1, and a the dissociated fraction,

then the remaining (undissociated) molecules will be $1-a$ and there will have been formed a molecules of PCl_3 and a molecules of Cl_2 . The total mass being the same in both cases, we have

$$\frac{1-a}{1} = \frac{7.22}{5.08} \quad (a = 0.42)$$

that is, of, say, 100 molecules of phosphoric chlorid, 42 have been dissociated and converted into 42 molecules of phosphorous chlorid and 42 of chlorin.

Hydrogen iodid (HI), is dissociated in the same manner by heat; the action can be recognized by the violet tint of the vapor, due to free iodine, but in this case dissociation takes place without change of volume.



The density of the vapor not being modified cannot serve as a datum for determining the co-efficient of dissociation.

Dissociation of Electrolytes in Solution. Cryoscopic anomalies.—Some anomalies similar to those just considered, are met with in cryoscopy, due also to dissociation, but of a particular type and less vividly appreciable in their intimate nature. These abnormalities are generally observed in those substances termed acids, bases and salts. Common salt, NaCl , for instance, always gives by cryoscopy, a molecular weight less than that indicated by the formula (58.5) and the more dilute the solution, the greater is the departure from this figure so that

at the limit it seems as if the molecules were regularly dividing into two groups. With other salts, such as MgCl_2 or K_2SO_4 , the molecule seems to be divided into three parts, while, on the contrary, the molecules of such substances as urea and sugar preserve at all dilutions the normal weight.

These anomalies were discovered in the early application of cryoscopy, and were unexplained until 1884, when a Swedish scientist, Arrhenius, discovered corresponding anomalies in the electrochemical deportment of these salts and laid the foundation of the present theory of *electrolytic dissociation* or *ionization*.

Mechanism of the Transmission of an Electric Current. Ions; Products of Dissociation.—The strict relations established by Faraday's laws (p. 39) between the quantity of current traversing an electrolyte and the quantity of material liberated at the two poles, is a proof that the current passes solely by means of the material that it liberates. The facility of transmission, or *conductivity*, varies with each electrolyte, and even in the same electrolyte, with the concentration of the solution. This conductivity is usually measured by its reciprocal, (the resistance) which is expressed as the resistance offered by a solution between electrodes 1 sq. cm. in area, and separated by an interval of 1 cm.¹ To introduce into the determinations the respective values of the molecular weights of substances being

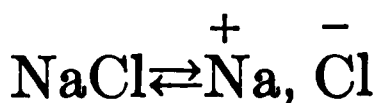
¹ For details in regard to these electric measurements, the manuals on electrochemistry should be consulted.

tested, the electrodes are increased in area—without change of distance—so that the volume of liquid includes a gram-molecule of the substance, and in this way the conductivity becomes the *molecular conductivity*.

Water having almost no conducting power, it would be expected that the conductivity of any substance would remain constant at any dilution, but this is not so. 58.5 gm. of sodium chlorid do not show the same conductivity at say such dilutions as 1, 10, 100 or 1000 liters. The conductivity increases with the dilution, although the molecular weight of the salt as determined by cryoscopy decreases with dilution, even reaching half of the 58.5.

These data indicate that the gram-molecule of sodium chlorid dissolved in water gives a number of molecules which tend to be the double of those that would be given by normal volatilization.

The products of these dissociations in solution are termed *ions*, and are the carriers of the current in electrolysis. A moderately concentrated solution of sodium chlorid is made up of some molecules of salt, undissociated, electrically neutral and in equilibrium with ions as indicated in the express on



electrically charged as indicated by the signs. These ions are *not* products of an electric current, and it is this principle that distinguishes the theory of Arrhenius from some that preceded it. The ions exist in the liquid before any electrolysis has

occurred, but as soon as two electrodes carrying a current are introduced into the liquid, the positively charged ions (cations) are drawn to the cathode (negative pole) and deposited or liberated there in succession, losing their electric charge, while the negative ions (anions) travel to the anode (positive pole) and collect there, losing their charge also.¹ The greater the number of ions in a given volume of the liquid, the greater will be the facility of transmission of the current—that is, the lower the resistance, and it will be understood that the conducting power of a sodium chlorid solution will increase with dilution, in other words, with the degree of ionization. Another factor, however, must be taken into account, namely, the mobility of the ions, but this question does not need consideration here. The energy consumed in the passage of the current, is applied to overcoming the resistance offered by the viscosity of the liquid to the transportation of the charged ions towards the respective electrodes.²

What is the exact chemical nature of the ions? Upon this point Arrhenius' theory is not wholly satisfactory. It is limited to a view that the charged

¹ It seems to be unfortunate that simple ionization by solution or fusion should be called electrolytic dissociation, as no electrolysis occurs until a current is introduced, as noted in the text.—Tr.

² Like all forms of energy, electricity involves two factors, the quantity of current and the electromotive (pressure) force, and is measured by their product. Faraday's laws concern only the quantity of current; the relations of electromotive force to chemical action are treated of in a later chapter.

ions, Na^+ and Cl^- , for instance, are essentially distinct from free sodium and chlorine, electrically neutral, as we commonly see them. These ions exist in the midst of the water without manifesting themselves by any active reaction or by any color. This difficulty may be left to one side, as the theory of ionization (dissociation) of electrolytes in solution agrees too closely with the data from cryoscopy and from chemical actions to be subject to serious contest. The electrolytes, acids, bases and salts, are just the class of substances of which the cryoscopic molecular weights are abnormal. In fact, in very dilute solutions, as of common salt, the number of free masses, ions or molecules is double that which has been originally dissolved, and each one of these particles, depressing by itself the freezing point, it is clear that for a given weight of the salt, the depression will be double that expected on the assumption of unchanged condition of the salt, and, therefore, the molecular weight will be one-half of that estimated.

Salts such as Na_2SO_4 or MgCl_2 , being dissociated into three ions, in very dilute solutions, *i.e.* 2Na^+ , SO_4^- or Mg^{+2} , Cl_2^- , the apparent molecular weight will be one-third of that which would be calculated from the formulas. On the contrary, non-electrolytes and non-dissociating substances like urea and sucrose, should have and do have, a cryoscopic factor and a normal molecular weight as shown in Fig. 15.

Degree of Dissociation of Electrolytes.—The curves plotted in Fig. 15, show that complete agreement between cryoscopy and conductivity is observed when highly dilute solutions are compared, and

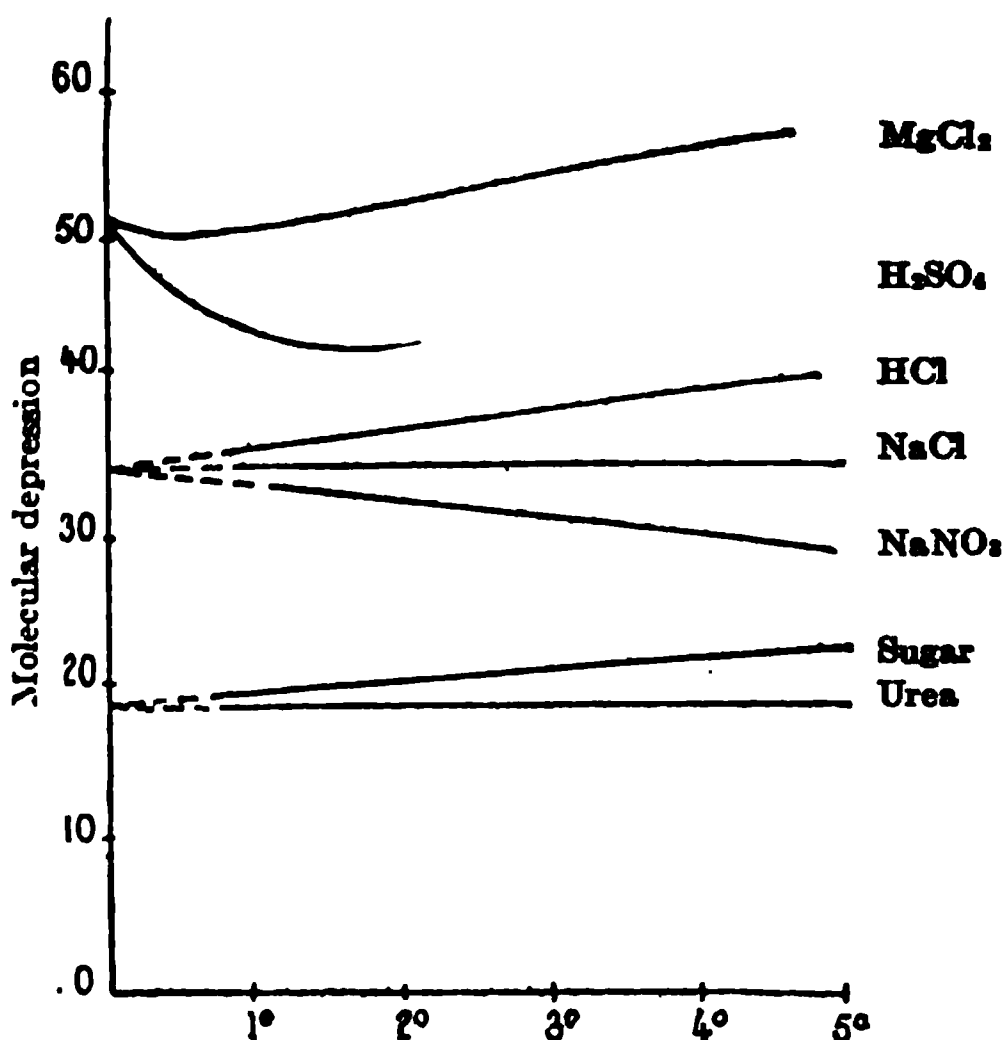


FIG. 15.—Depression of freezing-point of water.

that in moderately concentrated solutions we must expect abnormalities, specific for certain classes of salts, and more accentuated in the sulfates than in the chlorids. Nevertheless, even in dilutions not extreme, the calculation of the dissociation of an electrolyte by both cryoscopy and conductivity will be found to give results in sufficient agreement to constitute proof of the general accuracy of the theory, as the following data show:

By Cryoscopy.—We take as previously, the degree of dissociation as the ratio of the number of dissociated molecules to the total number originally in the amount of substance taken, which is called α . If each molecule in dissociating produces a number of ions n , there will exist after the dissociation has occurred, a total number of ions and unchanged molecules represented by the expression

$$1 - \alpha + n\alpha$$

Calling D^1 the depression of the freezing point of the wholly undissociated substance, that is for the quantity 1 of molecules, and D the depression actually observed, the two data will be proportional to the number of articles that correspond to them

$$\frac{D}{D'} = \frac{1 + \alpha(n - 1)}{1} \text{ from which } \alpha = \frac{D - D'}{D'(n - 1)}$$

D' will be calculated by the equation $D' = K \frac{w}{M}$, which $K = 18.5$. w is the weight of salt dissolved, M the molecular weight corresponding to the formula of the salt, and n the number of ions formed.

By Conductivity.—The molecular conductivity, being for a given substance, proportional to the number of ions, we can write $L = k\alpha$, k being a constant, but at very high dilution at which the dissociation (ionization) is complete:

$$\alpha = 1 \text{ and } L_{\infty} = k, \text{ from which } \alpha = \frac{L}{L_{\infty}}$$

The degree of dissociation is, in this case, determined by the ratio between the molecular concen-

tration of the liquid tested and that which it would have in zero concentration, or in more practical conditions at extreme dilution.

Let us now compare the data from the two methods.

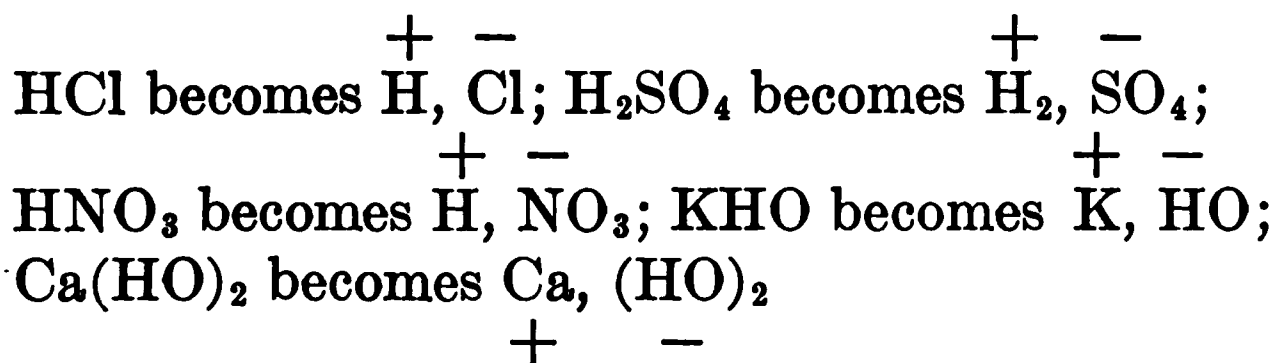
Substance	n	Concentration in gram-molecules per 1000 cc.	A	
			By cryoscopy	by conductivity
Sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$).....	0	0.3	0.08	0.0
KCl.....	2	0.14	0.93	0.86
LiCl.....	2	0.13	0.94	0.84
MgCl ₂	3	0.38	0.20	0.35
Ca(NO ₃) ₂	3	0.18	0.73	0.73
SrCl ₂	3	0.18	0.76	0.75

The agreement is only approximate, but it is fairly satisfactory if we take into account certain secondary reactions that may interfere. For instance, it is known that in solutions of magnesium sulfate some of the non-ionized molecules unite in pairs, which, of course to some extent cancels the effect of the dissociation of other molecules.

Dissociation and the Reactions of Substances in Solution.—The theory of ionization serves not only as an explanation of the movement of a current through a liquid, but has wide application in chemistry, if we accept Arrhenius view that the reactions of dissolved substances affect only those molecules that are dissociated. Some general and

important instances of the application of this view may be here cited.

All acids are characterized by some common properties, among which are power to change organic colors and to cause effervescence with carbonates. It is logical to ascribe these properties to some constituent common to all. This constituent is ionizable hydrogen. Similarly, the compounds collectively known as bases, exhibit common properties, which are naturally ascribable to a common constituent, in this case hydroxyl (HO). The dissociations in the two classes are illustrated by the following formula



In moderate dilution some of these substances may undergo less complete ionization. Thus, sulfuric acid may be converted into H, HSO_4 . It is evident, that the activity of an acid or a base will depend largely on the extent to which it ionizes under given conditions. The molecular conductivity of these substances therefore will be greater in proportion as the dissociation increases. Now, experiment shows that hydrochloric acid has a much greater conductibility at a given dilution, than acetic acid at the same dilution. There is, therefore, in the case of the former a much higher dissociation,

and in the same manner sodium hydroxid solution is a much better conductor than ammonium hydroxid, which latter is in its chemical relations much the feebler. The annexed table gives a view of some of these comparisons.

Concentration in gram-molecules in 1000 c. c.	HCl	Equivalent conductivities, i.e. con- ductivities of solutions containing 1 gram- equivalent of each substance in solution, electrodes 1 cm. distant * (acetic acid)		
		HC ₂ H ₃ O ₂	NaOH	NH ₄ OH
1.0	301	1.32	157.0	0.89
0.1	351	4.6	195.4	3.3
0.01	370	14.0	203.4	9.6
0.001	377	41.0	204.6	28.0

* The gram-equivalent of an acid is the weight of this acid that will exactly saturate the unit of base, say a gram-molecule of sodium hydroxide. With monobasic acids, as HCl, it is the same as the gram-molecule; with dibasic acids, as H_2SO_4 , it is one-half, and with tribasic acids, as H_3PO_4 , it is one-third.

Thus, the chemical activity, commonly called the *power or avidity* of the acids, increases in the same way as the equivalent conductivity, one being a measure of the other. (See Appendix B).

The extensive dissociation of powerful acids and bases is in accord with the fact that the quantity of heat liberated in their respective interactions is the same.¹

¹ This is true only for acids and bases in solution; the heats of neutralization in the solid state are quite different, even with strong acids and bases. Works on Thermochemistry may be consulted for more detailed information.

One gram-molecule of sodium hydroxid saturating 1 gram-molecule of

HCl	disengages 13.7 calories
HBr	disengages 13.7 calories
HI	disengages 13.7 calories
HNO ₃	disengages 13.7 calories
HIO ₃	disengages 13.8 calories

Two gram-molecules of sodium hydroxid in solution disengage 27.2 (13.6×2) calories in saturating 1 gram-molecule of chloroplatinic acid, H_2PtCl_6 .

In fact, in very dilute solutions to which these thermochemical data apply, the strong acids, bases and their salts are practically completely dissociated. The ions are free after as before neutralization, except as to H and HO, which combine producing water which is but slightly ionized under any condition.¹ The following equation illustrates the general character of these reactions.



The disengagement of heat in cases of the same type is uniform, because it corresponds to constant phenomenon of combination, that of H and HO.

To sum up, the theory of dissociation brings into harmonious relations so many diverse phenomena that it cannot be considered other than a physical truth. Its weak point is the precise definition of the ion itself inasmuch as we, at present, do not

¹ Water very highly purified is a very poor conductor of electricity, and evidently contains a very small amount of ionized molecules. For a discussion of this subject and some important applications, see Appendix B.

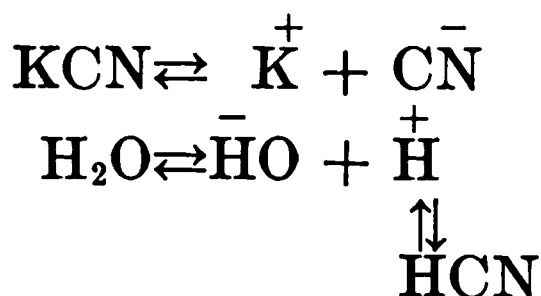
understand the manner of its formation, nor its chemical nature. How can the simple action of solution break apart two constituents of such high chemical affinity as Na and Cl in common salt, the separation of which seems to require a high consumption of energy? It is difficult to conceive the part taken by the water in a phenomenon which passes within its structure and which is the stronger in proportion as the amount of water is greater. No satisfactory response has yet been given to these objections.

Hydrolysis.—Attempts have been made, it is true, to show that the elements of water enter into the act of ionization, but this view has not, so far, received much approval. The most simple of the modifications proposed consists in supposing that a neutral salt is dissociated into an acid and a base, within the immediate mass of water, thus,

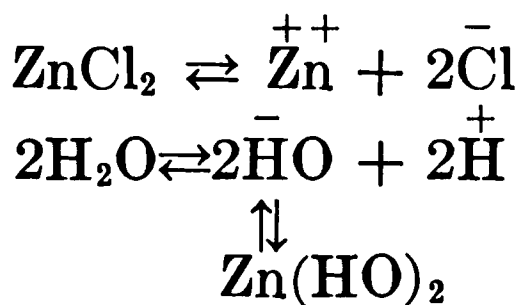


but such a view seems applicable only to salts, the acids and bases from which are feeble, and not to neutral salts. This type of reaction is indeed well known under the name of "hydrolysis," and is manifested by the development of either an acid or an alkaline reaction in the solution. The ionization theory, under its ordinary form, interprets the action somewhat crudely, but logically, by ascribing the reaction of the water to self-ionization, which can become quite effective if the ions H and HO respectively, disappear as they are formed.

For instance, potassium cyanid, KCN, a salt derived from a feeble acid and strong base is hydrolysed because hydrogen cyanid (hydrocyanic acid) is very slightly dissociated, the H ions being held in great part by the CN ions:



The OH ions are also in equilibrium with the H ions, but they are present in high proportion, potassium hydroxid being a base of high dissociating power, hence the marked alkalinity of the solution. Reciprocally, zinc chlorid has a strong acid reaction in solution, because it is derived from a strong acid and a weak base, which latter is but little dissociated.



These instances, however, relate to certain types of substances, salts with acid or alkaline reaction. With neutral salts, the action of water is indicated not by hydrolysis but by dissociation, and the chemical formula of this type of action is still to be ascertained. Undoubtedly, it will be necessary to take into account the molecular complexity of water, which, in its liquid state, is a mixture of

several types of equilibrium, two, at least, i.e., H_2O and $(\text{H}_2\text{O})_2$, and possibly a third $(\text{H}_2\text{O})_3$, though the existence of the last is less sure.

CONCENTRATED, SATURATED AND SUPERSATURATED SOLUTIONS

Curves of Solubility and Supersolubility. Existence of Hydrates in Solution. Is Solubility a Function of the Dimensions of the Crystals?

When a solid is put in contact with a solvent, and shaken for some time until no more dissolves, the limit of solubility, saturation, is attained which is subject to variations with the temperature, which variations can be represented by curves of solubility. Usually the temperatures are scaled as the abscissas, and the saturation concentrations as the ordinates, the latter expressed in grams of the anhydrous substance in 100 gm. of water, each point being determined by test of a weighed sample of the solution saturated at a given temperature.

The forms of the curve here shown in Fig. 16 for some of the salts of the alkali-metals are quite diverse, almost straight in the case of chlorids, very strongly curved for the nitrates and chlorates. The curve of sodium sulfate, which is one of those most carefully studied, presents some peculiarities of special relation to all saline hydrates, and even salts in general. (See Fig. 17.)

The diagram shows as many curves as there are different forms of the salt, the anhydrous salt and the several hydrates having each a specific solu-

bility. At the point E_2 , the ordinary commercial salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) co-exists in equilibrium with the anhydrous form and at the same time with a

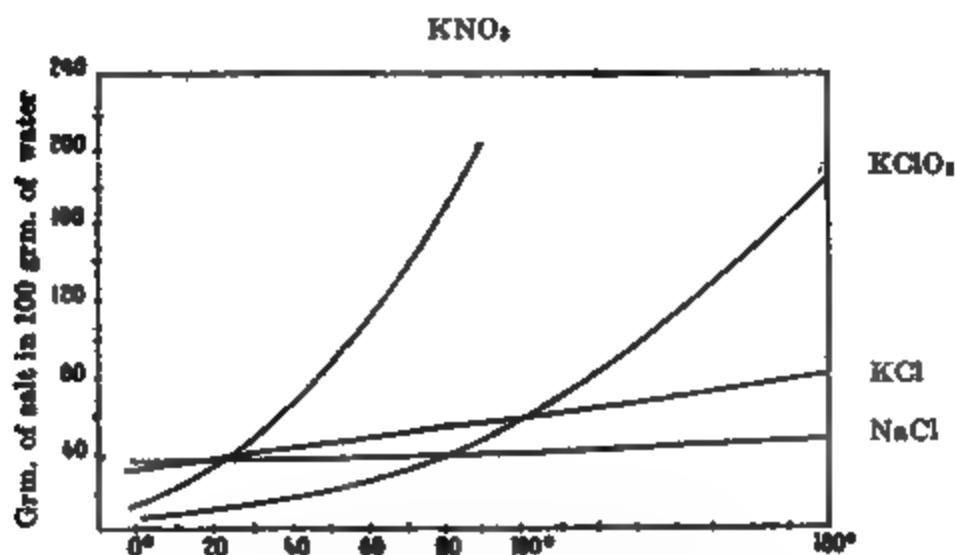


FIG. 16.—Curves of solubility.

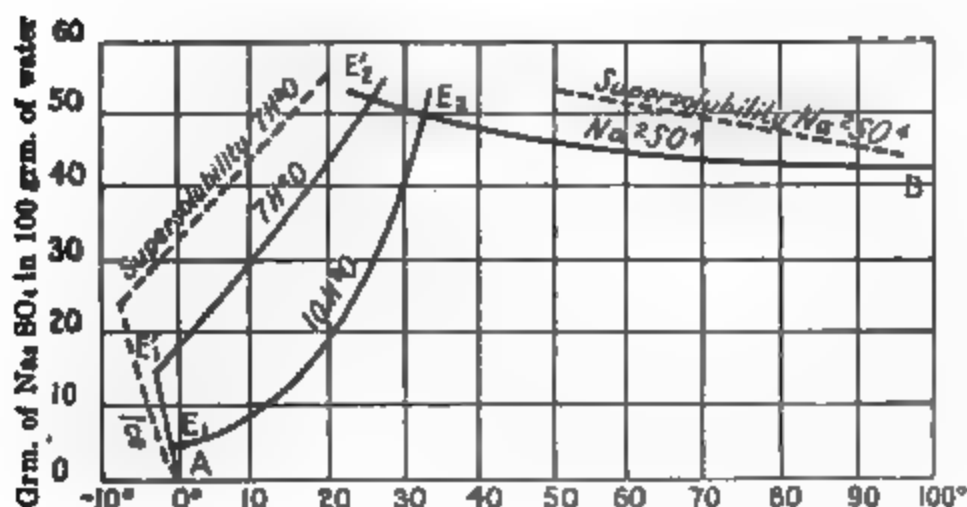


FIG. 17.

saturated solution of the two forms. E_2 is a fixed point, corresponding to a temperature 32.48° which can serve as datum in thermometry; it can

be attained very easily by heating gently the decahydrated salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$), which will melt in its water of crystallization at 32.48° . Beyond this point sodium sulfate is always anhydrous.¹

The point E_1 , another point of retrogression, corresponding to a transformation, is the point of equilibrium between ice, the decahydrate and the saturated solution; it is not possible to maintain the others at the point of stability of the solid decahydrate, its saturated solution and ice, except at a temperature corresponding to E_1 say, -1.2° . At the temperatures and concentrations that correspond to E_1A , only ice is formed, and in conformity with the law of cryoscopy, determining the proportionality between the concentration and the depression of the freezing point of a dilute solution, this portion of the curve is perfectly rectilinear in the neighborhood of A.

Supersaturation.—The curve E'_1, E'_2 corresponds to the deposition of a somewhat unusual hydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, which is produced when hot saturated solutions of sodium sulfate are allowed to cool in a tightly closed flask. The solubility of this (hepta) hydrate at a given temperature being greater than that of the deca-form ($10\text{H}_2\text{O}$), a saturated solution of the former is supersaturated and unstable with relation to the latter. Such a

¹ Consequently, when anhydrous sodium sulfate is employed to dehydrate organic liquids, by the formation of the decahydrate, the operation should not be carried out above 32.5° .

solution exposed to an atmosphere free from suspended particles, as by filtration through a wad of cotton, will deposit the heptahydrate, but on contact with even a minute fragment of the decahydrate, this salt being less soluble will separate at once. (This is commonly termed crystallization by inoculation). Such a crystallization happens commonly when the solution is exposed to the air, due to the presence of minute crystals of the decahydrated sodium sulfate in the air dust.

Solubility Curves.—On the other hand, even in the absence of crystalline particles, a supersaturated solution of sodium sulfate cooled to a sufficiently low temperature—the particular point depends on the degree of supersaturation—, will crystallize spontaneously, especially if shaken.

To distinguish these two degrees of instability in supersaturation, Ostwald proposed to apply the term “metastable” to the condition in which crystallization is produced by inoculation, and the term “labile” to those solutions that crystallize without inoculation, *i.e.*, spontaneously. The distinction is not simply one of terms, for the experiments of H. A. Miers and his associates enable us to fix the limit of the two conditions and represent it by curves of *supersolubility*, curves that are determined by the temperatures at which the supersaturated solutions of known strength crystallize spontaneously.

The curves of supersolubility of sodium sulfate plotted in Fig. 17, have been constructed by

Hartley, Jones and Hutchinson, using the following procedure

Known weights of water and the decahydrated salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), are sealed in glass tubes into which fragments of glass or platinum have also been placed, intended to bring about crystallization by friction on the walls of the tubes. The tubes are heated until the salt dissolves completely, then cooled with continual agitation in a bath the temperature of which steadily decreases, this temperature being watched carefully and the point noted at which crystallization begins. As the results of this method are subject to some irregularities several experiments should be made and the average taken. This datum, taken in connection with the known concentration of the solution defines a point on the supersolubility curve (Fig. 17). It is evident by the breaks in the curve, as well as by the appearance of the crystalline mass, that the curve of supersolubility of sodium sulfate is made up of several sections, corresponding to the several forms of salt deposited, as is the case with the curve of ordinary solubility.

Below the ratio of 25 parts of sodium sulfate to 100 of water, a supersaturated solution deposits on spontaneous crystallization; above this percentage, the heptahydrate is deposited, without any need for cooling to a low point, because, as shown in Fig. 17, a 50 per cent. solution deposits spontaneously the heptahydrate at about 15° .

Finally, the supersolubility anhydrous sodium

sulfate diminishes in proportion as the temperature rises, as does the solubility of the same, in such a way that the said 50 per cent. solution which yields the heptahydrate near 15° , gives spontaneously a deposit of the anhydrous salt when heated to about 60° .

On the other hand, it is impossible to plot a curve of the supersolubility of the decahydrate, because this form, the usual product of crystallization of sodium sulfate in contact with air, is separated only rarely from supersaturated solutions, and under conditions so irregular as to prevent the determination of a definite line.

Ordinarily, the supersolubility is shown in the common solutions crystallizing in contact with air, by the separation in succession of two deposits, that can sometimes be distinguished by careful scrutiny. The first crystals are formed when the temperature and the concentration are at the point of saturation of the solution; then in proportion as the mass cools, the excess of dissolved substance is slowly separated, the solution, however, remaining supersaturated, and it is only after cooling several degrees further that suddenly a second separation, more abundant than the first occurs. The first deposit corresponds to the solubility at a temperature t ; the second to a supersolubility at a temperature t' , below t . The phenomenon of crystallization by two stages has been summarized by Miers in the following manner.

The curves of solubility and supersolubility of a

salt being given, the lines $ABCD$ and ABE represent the state of a solution about to crystallize in contact with the air. At A it reaches the point of saturation, without crystallizing, then the temperature falling and an inoculation particle entering the solution, crystallization commences. If the fall in

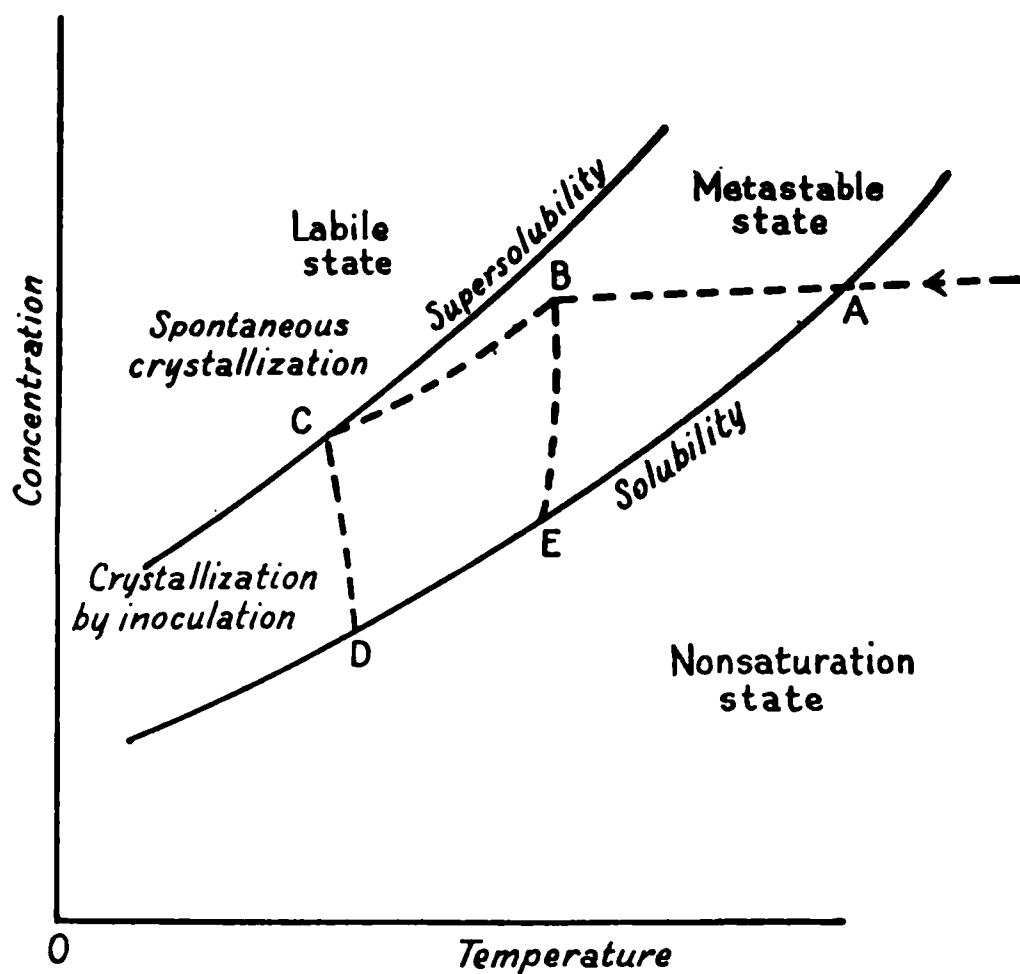


FIG. 18.

temperature is rapid, the line BC , which represents the variations of temperature and concentration of the solution, reaches in C the curve of supersolubility, then, promptly, a rapid and abundant crystallization occurring, the solution is depleted to a point of stability, D , appertaining to the curve of solubility, as determined by the temperature conditions.

If, on the contrary, the cooling is slow, the first deposit appearing at *B*, influences steadily the crystallization of the excess of the salt, and the condition becomes finally that indicated by *E*, without the solution reaching a state of supersolubility.

Existence of Hydrates in Solution.—These phenomena of solubility and supersolubility are evidently dependent on the state in which a salt exists when in solution, about which but little is

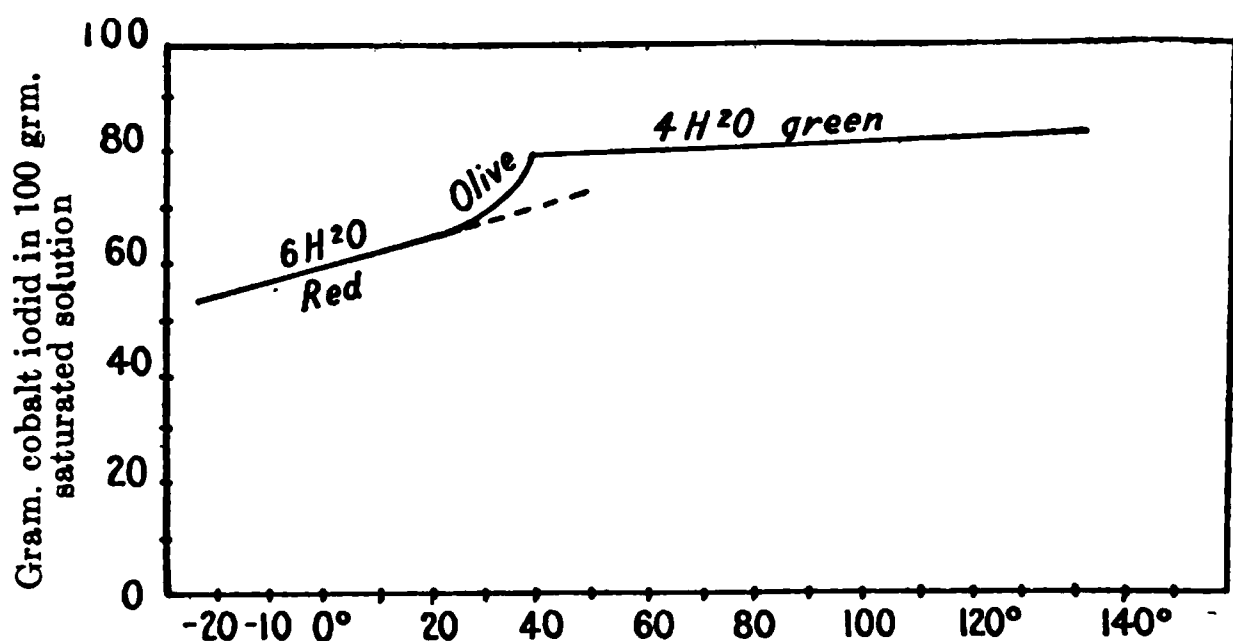


FIG. 19.

known. In concentrated solutions, dissociation is slight, and the electrically neutral molecules are in great majority, but are these molecules in a true anhydrous conditions or in the form of definite hydrates, as numerous as the departures in the curves of solubility, and are the hydrates of the same composition as the ordinary crystallized forms of the given salt? The tendency of opinion is to the second view, and it receives support in one case indicated by Etard. Cobaltous iodide, CoI_2 , forms two hydrates, with 4 and 6 molecules of water

respectively, of which the curves of solubility accord about 40° . The $4\text{H}_2\text{O}$ crystals are red; those with $6\text{H}_2\text{O}$, green. Now the saturated solution of the salt is red below 40° and green above that point; seems, therefore, that at the respective temperatures the salt is associated with the proportion of water that is found in the crystals of corresponding color.

Is Solubility Influenced by the Dimensions of the Crystals?—It seems probable from some observations of Ostwald, that the solubility of a definitely crystalline substance may be influenced by the size of the crystals. For instance, the mineral gypsum, $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, in ordinary powdered form dissolves in water to the extent of 2.08 grams in 1000 cc. at 25° , but if to such a saturated solution we add a little gypsum in extremely fine powder, some will pass into solution and the concentration will rise to about 2.4 grm. to 1000 cc., but will later return to the original strength. This phenomenon is explicable upon theory that extreme powdering transforms the crystalline state to the amorphous, and it is not necessary to assume a variability in the coefficient of solubility.¹ The amorphous condition of any substance is always less stable and more soluble than the crystalline, hence the addition of the extremely fine powder raises the solubility until the moment when the added mass returns to the crystalline, more stable and less soluble form.

¹ Changes of this character have been noted in cry tallography and metallography.

SOLID SOLUTIONS

What has been considered in the preceding sections relates to the most important type of solution, that of solids in liquids and especially in water. Solution, however, is a much more general phenomenon. Gases dissolve in liquids, as in the well known instance of air in water; gases dissolve in solids, as in the case of hydrogen in palladium.

Liquids are frequently soluble in each other, in some cases, as with alcohol and water in any proportion, often in definite ratios, governed by temperature. Thus, if ether and water are shaken together for a time and then allowed to rest, two layers will be formed. At 0° the lower watery layer consists of 15 grm. of ether to 100 grm. of water, and the upper ethereal one consists almost entirely of ether, only 2 grm. of water to 100 per cent. of ether being present. At 60° , the ratio of solubilities will be, in the lower layer, 3 grm. of ether to 100 grm. of water, and in the upper layer 3 grm. of ether to 100 of water.

Lastly, solids can form with each other homogeneous mixtures, in which some of the characteristic properties of solutions are exhibited. Among these characteristics are: miscibility in different proportions, existence of limits of solubility, capacity of diffusion. For these associations, Lecoq de Boisbaudran and later Van't Hoff proposed the name *solid solutions*. A remarkable instance of inter-diffusion of solids is the association of gold and lead as observed by Roberts-Austen. Gold

leaf applied firmly to the base of a cylinder of lead diffuses slowly into the mass of the latter, and can after a time be found in appreciable amount. From the content of gold at a given point from the base and the record of the time during which the action has been going on, it is possible to calculate the rate of diffusion. It is extremely slow at ordinary temperatures, but actual, because at the end of 4 years gold was detected at a distance of 7 mm. from the base of the lead cylinder. In accordance with the general theory of molecular motion (kinetic theory) the diffusion is accelerated with the increase of temperature, and the following figures are derived from experiment.

Amount, in grams, of gold diffusing in one second for 1 sq. cm.

100°	0.0023×10^{-7}
165°	0.46×10^{-7}
200°	0.8×10^{-7}
250°	3.5×10^{-7}

Glass is a solid solution, being amorphous mixtures of different chemical compounds, which have passed from a complete fluidity at a high temperature, insensibly, to an extreme viscosity when cold, without showing any definite point of solidification.

Mixed crystals of isomorphous substances have analogies to solid solutions, inasmuch as they are homogeneous, and are variable in composition, but they are distinguished by orientation of properties, which is so characteristic of crystalline structure,

while solutions exhibit the same physical and chemical properties in all directions. With non-isomorphous solids there is often not a trace of miscibility, as is exhibited in the natural rocks, in which distinct crystalline species co-exist although they have been in contact for long periods.

DIAGRAMS OF FUSIBILITY

In the study of mixtures of salts, and especially in the study of alloys, use is made of diagrams of fusibility, of similar principle to those used in plotting the curves of solubility of substances in water, but of somewhat different aspect. Take, for example, potassium nitrate, the solubility of which in water increases rapidly with the rise of temperature. The content of water in the saturated liquid is much diminished, and soon a fused condition is reached, at which the salt takes a liquid condition without addition of water, and this marks the upper limit of the curve of solubility. Reciprocally, the curve of solubility, after having passed the *eutectic* point, finds its lower limit at the point of fusion of the solvent. A curve of solubility, therefore, taken in its entirety, is the curve of fusibility of a system of two components, water and the salt.

On the other hand, it is usual to plot diagrams of fusibility so that the ordinates carry the temperatures and the abscissas the concentrations. Moreover, the concentrations are expressed in per cent. by weight of the total mass, while in plotting solu-

bility curves it is still customary to express the concentration in relation to the weights of the two components, which has the disadvantage of involving an infinite ordinate at the fusing point of the dissolved substance.

The Case of Two Components Not Isomorphous.—Take the case of antimony and lead. To plot the diagram of fusibility, a number of alloys are pre-

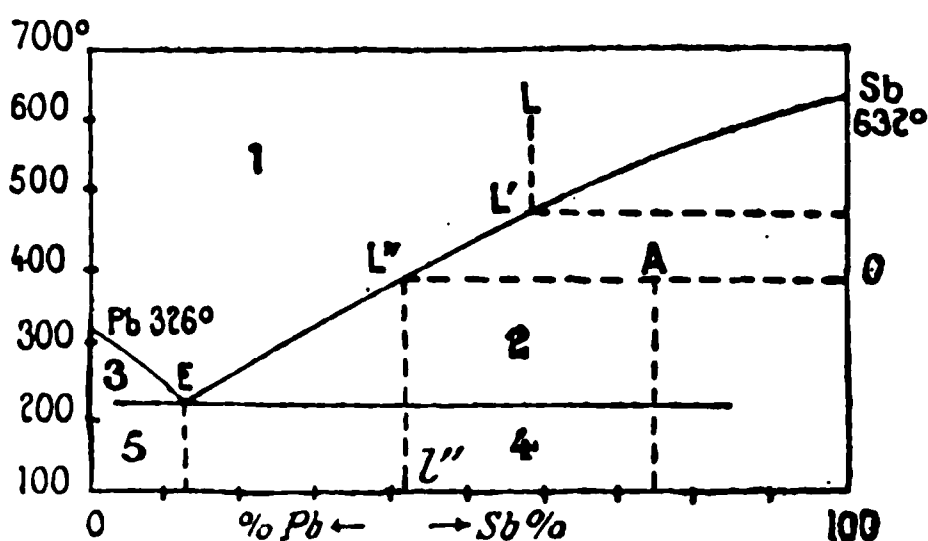


FIG. 20.

pared containing known proportions of the two metals, each is tested to determine the temperature at which it begins to solidify. The weight relations being noted on the abscissa, the point of beginning solidification on the ordinate, two curves will be developed, which will intersect at the eutectic point, *E*, as 228° and 87 per cent. of lead.

At this eutectic point we know that the whole mass of the alloy has solidified to a heterogeneous mixture of the two constituents but very thoroughly intermingled, and that the temperature remains constant from the beginning until the end of the solidification. This does not occur with non-eutectic

mixtures, for in these the solidification is made in two periods. The best method to determine these points is to measure the rate of cooling of the mixture, noting at regular intervals the temperature indicated by a thermoelectric couple immersed in the molten mass, protected by a refractory sheath. As long as the mass is homogeneous and fluid, the speed of cooling follows the path AB , but at B , pure

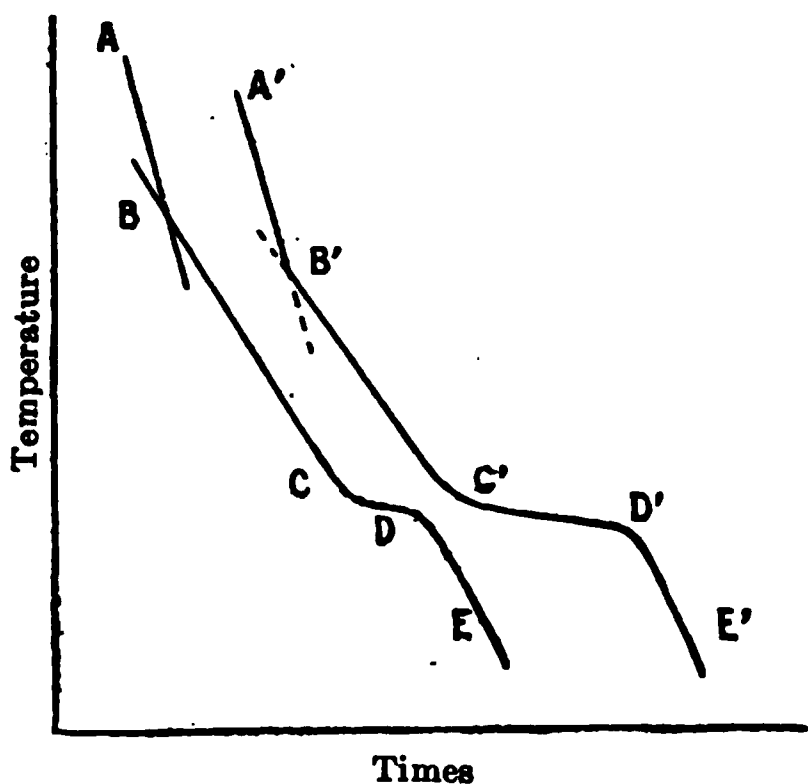


FIG. 21.

antimony, or pure lead separates, according to whether the composition of the mass lies to right or left of the eutectic, and the speed of cooling slackens. The point B , which it would be quite difficult to fix by means of the pyrometer, is sharply indicated graphically by the intersection of AB with CD . Later, the alloy, depleting itself more and more of the constituent that is solidifying, is reaching

steadily the eutectic composition, and finally solidifies as a whole, at a fixed point along the line of the horizontal D ; when the mass has become solid throughout, the cooling again becomes more rapid, since it is no longer retarded by the disengagement of heat from the change of state.

In the diagram, Fig. 20, a mixture having its characteristic at F is entirely melted; by cooling, the

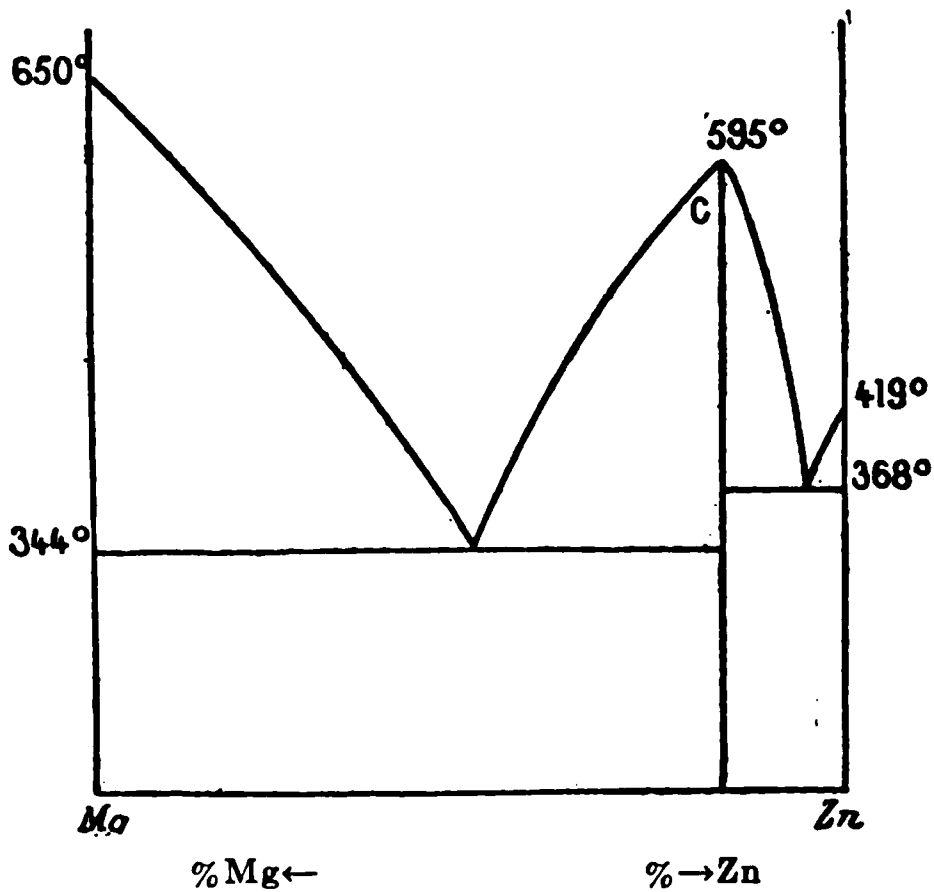


FIG. 22.

point passes to L' , the homogeneous fluid mass separates into two portions, one solid, of pure antimony, the other liquid. The solid mass increases without change of composition, while the liquid continually changes until it reaches the abscissa E . On the other hand, if we test a mixture of the two metals having the characteristic at A , its physical state is indicated on the diagram by the horizontal

line $L''A\theta$, the mixture is divided at the given temperature into pure, solid antimony, and a liquid of the composition l'' . As a whole, the diagram exhibits five areas. 1, complete fusion; 2, equilibrium between pure, solid antimony and fused mixtures of lead and antimony containing from 0 to 87 per cent. of the former metal; 3, equilibrium between pure, solid lead and liquid mixtures of lead and antimony containing from 0 to 13 per cent. of the latter; 4 and 5, completely solid mixtures of eutectic alloy and pure antimony for area 4, and the eutectic alloy and pure lead in 5.

Case of Two Components, Not Isomorphous, but Forming a Definite Combination.—If a definite combination, C , is formed between the two components A and B , the diagram of fusibility will be composed of two juxtaposed diagrams, each having its eutectic and meeting at the point of fusibility of C . Fig. 12 shows the phenomena of a zinc-magnesium alloy ($MgZn_2$) and indicates that the point C has for the abscissa, the definite composition as indicated in the formula and for the ordinate the melting point of it. It is thus possible to determine the existence of a combination, its formula, its melting point and the limits of its formation, without isolating it, this last task indeed, sometimes impossible. In this manner is established a method of thermic analysis based on differences in fusing points as functions of composition. If several combinations are formed, each one is marked by a maximum in the curve; such is the case with water and sulfuric anhydrid, as shown

in Fig. 23, which is a diagram of the remarkable succession of hydrates of sulfuric acid.

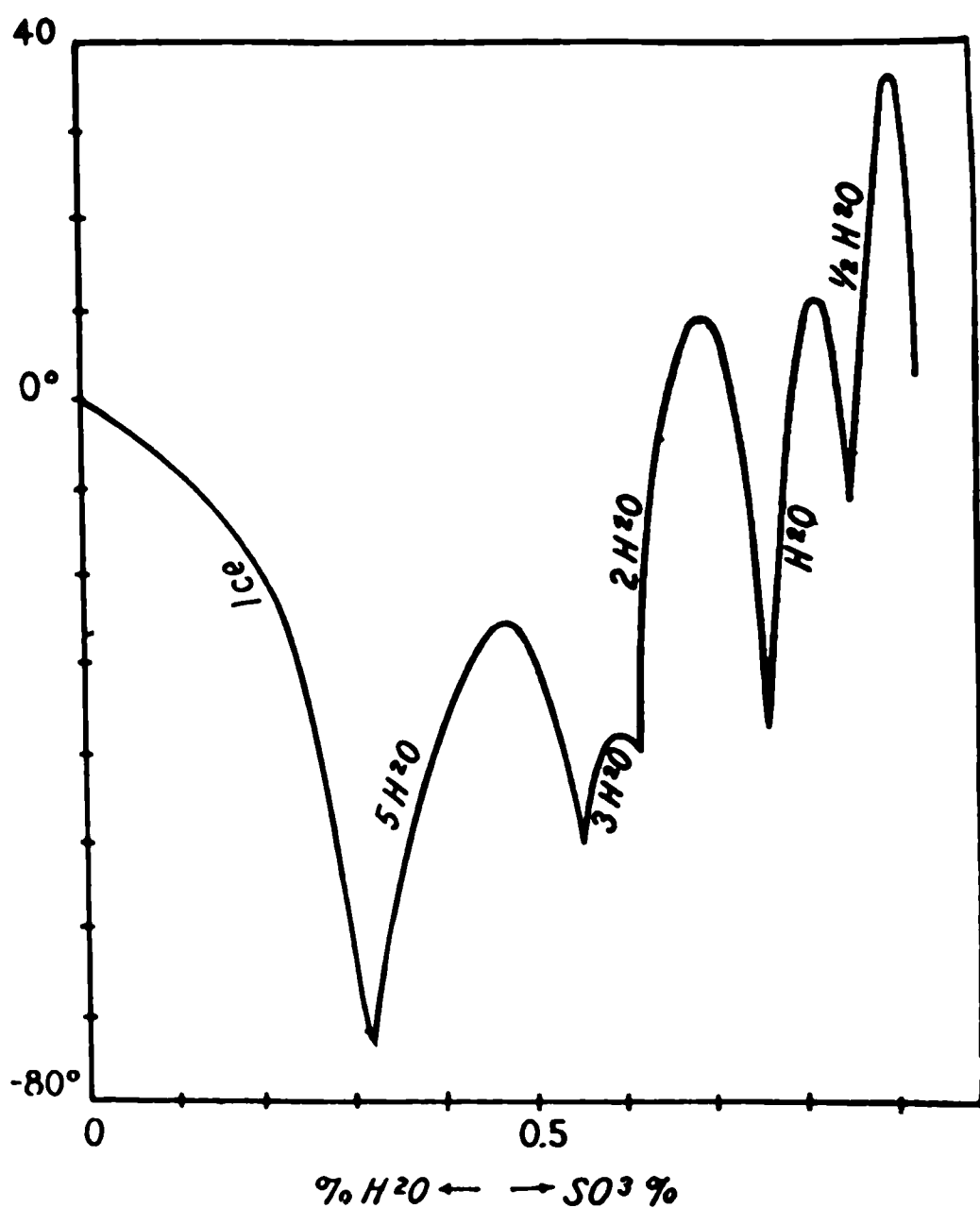


FIG. 23.

Case of Two Isomorphous Components.—The phenomena just described are exactly comparable to those which are exhibited in the crystallization of watery solutions. Each component of the system depresses the melting point of the other, and the two curves intersect at the corresponding eutectic point, this being, in the case of water, ice on the one part and a definite hydrate of the salt in solution on the other.

other part. If we dissolve two isomorphous salts for instance, common alum and chrome alum, the composition of the mass that crystallizes is variable, as is also the mother liquor, and the two portions are not alike. Analogous cases are found in many alloys, for instance, in those of copper and nickel. The curve shown in Fig. 24 has been con-

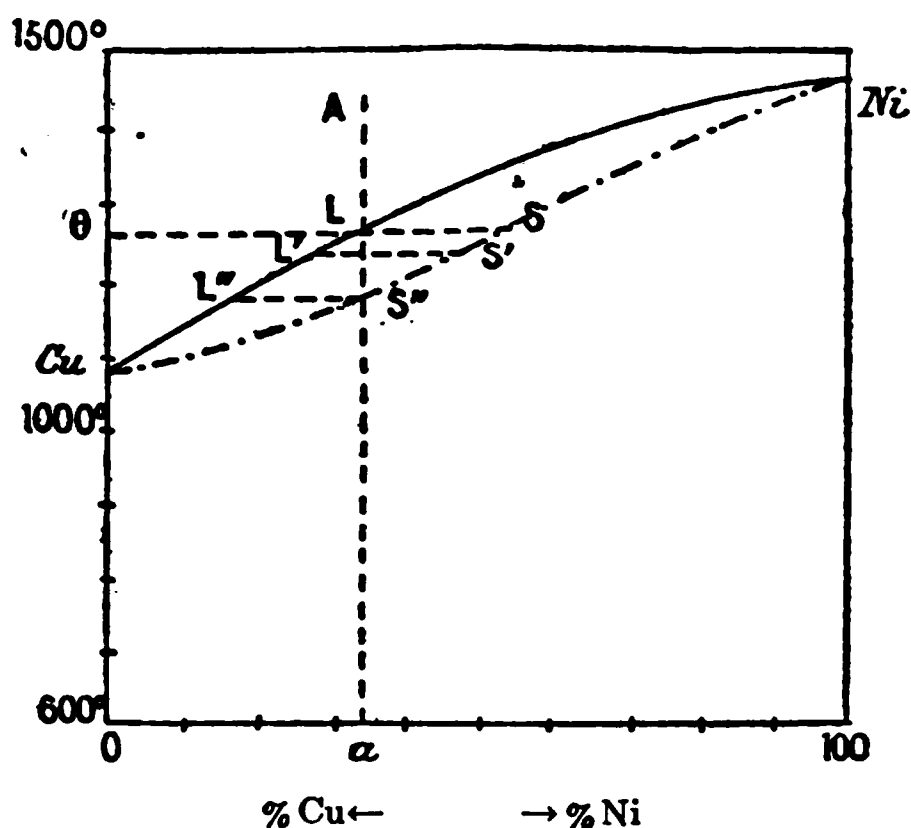


FIG. 24.

structed by determining at several temperatures, the composition of the liquid portion (L), and the solid portion (S) of such an alloy of known composition and in process of solidification. It shows that if this alloy in perfect fusion, as represented by the point A , is allowed to cool to the temperature θ , a solid alloy separates having the composition corresponding to the abscissa S while the liquid has a composition corresponding to L . As the cooling proceeds, the fluid portion becomes richer in copper,

the more fusible of the two metals, and its characteristic point follows the curve LL' . If the cooling is quite slow and the diffusion within the fluid mass active, so that the alloy S maintains a condition of equilibrium with the liquid portion, its composition will become S' . As the cooling proceeds, the volume of the solid increases steadily, and that of the liquid diminishes until it becomes zero at S'' , at which the alloy returns to the condition of homogeneous solid having the initial composition a . In practice, however, diagrams of fusibility are rarely so simple as the one shown.

Many isomorphous substances are miscible only in definite limits; this fact has been long known from researches in crystallography. Thus, monoclinic ammonium chromate and orthorhombic ammonium sulfate crystallize with each other in proportions that range from 0 to 56 per cent. of the latter to the former and also in proportions from 86 per cent. to 100 per cent. Crystals obtained in the first series of proportions, *i.e.*, up to 56 per cent., are predominantly orthorhombic; crystals containing the higher ratios are monoclinic. In the proportions of 57 per cent. to 85 per cent., intermediate between the two other proportions, neither salt is in sufficient excess in the solution to impress its form upon the other and they form independent crystals, each in its form. Such substances are termed *isodimorphous*.

The peculiarities appear in the structure of alloys as well as salts, and when isomorphism or isodimorphism is concerned in systems in which definite com-

pounds arise, the diagrams of fusibility become very complex, for examples of which works on thermic analysis should be consulted.

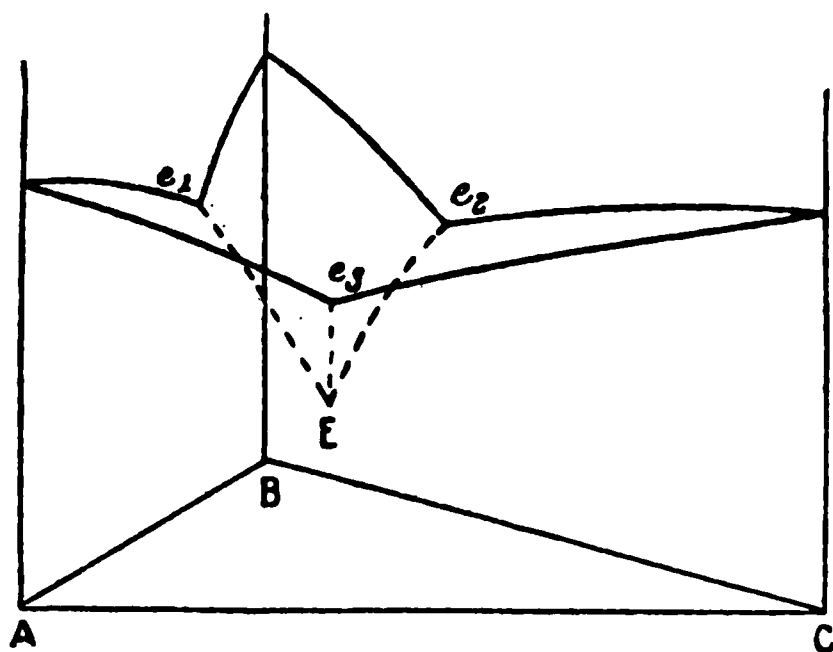


FIG. 25.

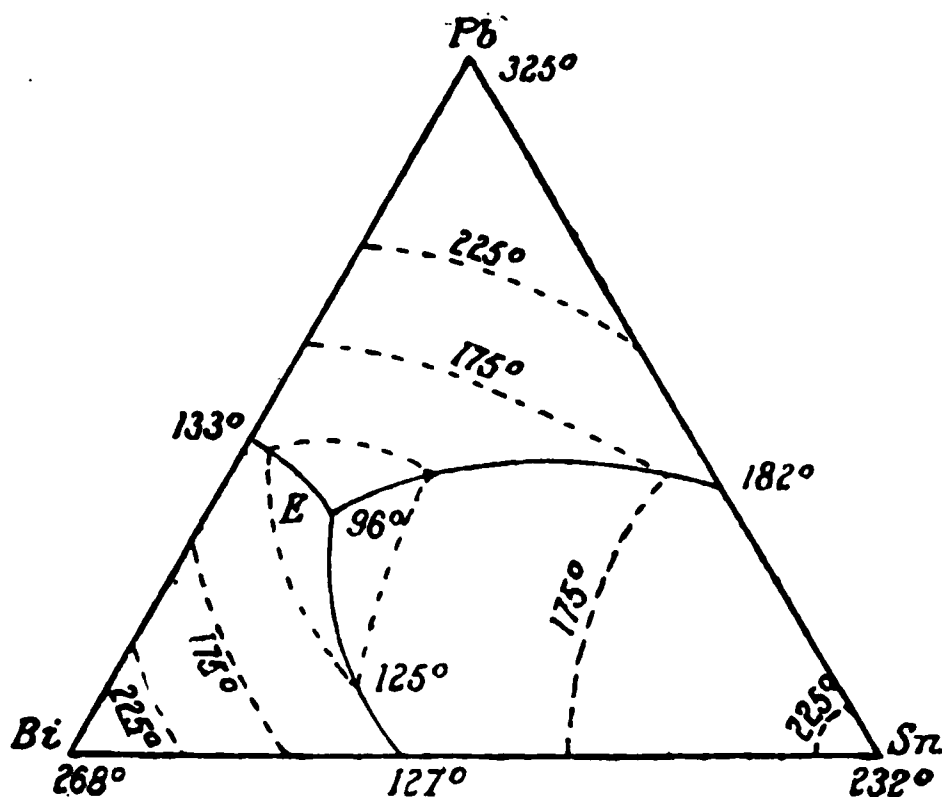


FIG. 26.

Case of Three Components Not Isomorphous.—In this class consideration will be given only to ternary mixtures, and merely to illustrate their graphic rep-

resentation, in a simple example, that of fusible alloys of the Darcet type, and especially the lead-tin-bismuth alloy studied by Charpy.

The system of co-ordinates consists of a triangular prism, with an equilateral base. The sum of the distances of a point in the triangle from its three sides being constant and equal to the height, is taken as 100; every point in the base represents in hundredths the composition of the ternary mixture, and the vertical at this point expresses the temperature of initial solidification. Each face of the prism represents the diagram of fusibility of the components, taken in couples, and the three binary eutectics find agreement in the ternary eutectic point *E*.

Finally, we can simplify the construction by projecting it on its base and inscribing the temperature on the curves as shown, which are the projections of the curves of equal temperature obtained by cutting the surfaces represented in Fig. 25 by horizontal planes.

CHAPTER VI

CHEMICAL AFFINITY

Observation of the phenomena of active combination long ago suggested that a special attraction or affinity exists which influences substances placed in contact, and that this affinity may be measured by the heat disengaged in the action. This measurement is the object of *thermochemistry*. The heat disengagement is the resultant of the transformation of the latent chemical energy of the reacting substances into heat. It is accompanied by a degradation of chemical energy, but does not give an exact measurement of this degradation. If a reaction can be brought about which gives the same products by the mechanism of a reversible cell, then the energy set free by the action takes the form of electric energy, and if the two amounts thereof and their respective factors (chemical affinity, electromotive force) are compared the chemical force can be measured by the electric force. Here then is another method more precise, but of limited application for determining the relative magnitude of affinity.

Finally, the speed of a reaction is a direct function of affinity, but is a complex problem and not

always accurately measurable. It will, however, be considered first, not so much for its direct value, but as a preface to a study of the laws of chemical action.

SPEED OF REACTION

Chemical reactions are accomplished at widely different rates of speed. Some seem instantaneous, as the action of acids and bases and that of chlorine and hydrogen; others are comparatively slow, such as the etherification of an alcohol by an acid, the inversion of sucrose, the combination of sulfur and hydrogen. The latter types are alone measurable, but they are subject to several factors of uncertainty. For example, when the portions of the same acid are put in contact with a series of metals with which it reacts, the volume of hydrogen evolved in a given time is a rude indication of the relative affinity of the metals tested, but the actions depend also upon the temperature, the extent of surface of the piece of metal used, the concentration of the acid, and its impurities. It is assumed that the samples of metal used are very pure, for a small amount of impurities in some metals materially affects their activity. Hence, a grading of the affinity of a series of metals cannot be made without strict attention to many details. The speed of a reaction depends therefore on many accessory factors as well as on the affinities of the reacting substances.

INFLUENCE OF CONCENTRATION ON THE SPEED OF REACTION

Reactions are classed as mono-, bi-, etc. molecular according to the number of molecules involved.

Monomolecular Reactions.—The decomposition of hydrogen arsenid by heat, studied by Van't Hoff, affords an excellent means of determining reaction-speed, as it is not reversible, that is, not counter-balanced by an opposing action.



At 310° , the temperature always chosen, the arsenic deposits as a solid, and does not re-unite with the hydrogen. It is evident that the concentration of the hydrogen arsenid steadily diminishes, but the question is what amount in a given time. The simple view, and one that is sustained by experiment, is that the decomposition of any particular molecule concerns only the molecule itself, and that, in a given brief time, the number of molecules decomposed in a unit volume is proportional to the total number of molecules in that volume. Therefore, calling k a constant factor, C the concentration, that is, the number of molecules in the given volume, t the time, and v the speed of the reaction, that is, the diminution of the number of gram-molecules in 1000 cc. in a unit of time, then, if at the initial time,

$$C = C_0$$

then

$$(2) \quad \text{Log} \frac{C}{C_0} = kt$$

In order to introduce a magnitude more directly measurable than the volume of a gas, the concentration is replaced by the pressure, and the problem is changed as follows:

If, at the beginning of the change, n molecules of the substance existed in 1000 cc., and if at the end of the time, t , n' molecules have been destroyed, the total volume of the gas being maintained constant during the experiment, by a steady and suitable increase of pressure, the corresponding concentrations of the arsenid are

$$\frac{C_0}{C} = \frac{n}{n - n'}$$

now n molecules of AsH_3 produce $\frac{3}{2}$ molecules of H_2 ; the pressures at the respective times, initial, designated by P_0 , and at time t , by P_t , will be as the respective molecules present, say

$$\frac{P_0}{P} = \frac{n}{n - n' + \frac{3n'}{2}}$$

from which

$$\frac{C_0}{C} = \frac{P_0}{3P_0 - 2P}$$

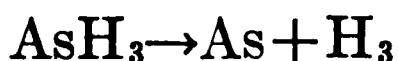
and according to (2)

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{3P_0 - 2P}$$

Van't Hoff obtained the following data by experiment:

t in hours	Pt. in mm. of mercury	k
0	784.8	
3	878.5	0.0908
4	904.0	0.0905
5	928.0	0.0980
6	949.3	0.0905

The agreement in the value of k indicates the validity of the theory; the speed of decomposition at each instant is proportional to the molecular concentration of gas at the same instant. This simple result raises, however, one problem in the use of symbols, for to show exactly the function of the whole molecule, we ought to write the equation $2\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As}_2 + 3\text{H}_2$ or better $4\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As}_4 + 6\text{H}_2$ inasmuch as arsenic is tetratomic. The joint action of 2 or 4 molecules being necessary, the reaction is strictly bimolecular or tetramolecular, with a speed, as will be seen later, proportional to the square or to the fourth power of the concentration, which is contrary to the observed data. To explain this inconsistency, Van't Hoff has ingeniously suggested that the decomposition proper is monomolecular



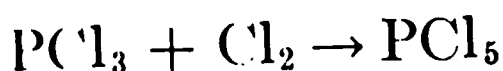
but that this change, slow and primary, is followed by two secondary changes by condensation, thus



which are so rapid that they do not affect quantitative relations of the primary action. The determination of the speed will give, therefore some insight into the mechanism of the reaction.

Van't Hoff has pointed out that the speed of decomposition of hydrogen arsenid is low, and that it can be inferred that all the molecules of the gas are not in the same state at the same moment, otherwise they should decompose all at once or not at all. But it is probably just as rational to assume that the decomposition is propagated under the influence of some impurity acting as a catalyst (see p. 150). It is known that certain impurities are essential to some types of combinations and decompositions. Vapor of water is among these determining agents. It seems probable that a catalytic agent can act only on a limited number of molecules in a given time, and in this light we can understand that only a limited number of molecules can be influenced in the unit time.

Polymolecular Reactions.—When two or more molecules take part in a reaction, we can infer, with some confidence, the relation between the speed and the molecular concentration, by considering, as a simple instance, the case of a gas, and associating in the action a kinetic feature. To show this, take the reaction



a temperature at which all three are gases. The reaction of chlorine and phosphorous chlorid can be

thought about only so far as there is contact and collision between the several molecules. The number of collisions being proportional to the molecular concentration, (C), the reaction-speed will also be proportional to said concentration of each substance, and will be the product of these factors. Therefore, we have

$$v = k C_{\text{Cl}_2} C_{\text{PCl}_3}$$

Further, if two molecules of the same type take part in the reaction, as in the formation of water,



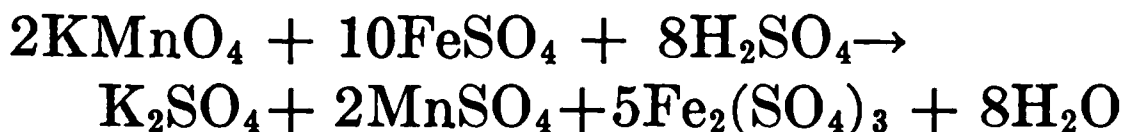
Their concentration will be expressed by the square in the equation of speed, thus

$$v = k C_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}}$$

In general, if a reaction involves molecules $n\text{A} + n'\text{A}' + n''\text{A}''$, its speed will be expressed by

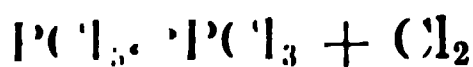
$$(1) \quad v = k C_{\text{A}}^{(n)} C_{\text{A}'}^{(n')} C_{\text{A}''}^{(n'')}$$

In actual experience, n , n' , n'' are never large. nor are the different substances A, A', A'' numerous, since, up to the present time, very few reactions are observed in which it is necessary to express in the equations thereof more than two or three types of molecules. Thus, when we state the reaction between ferrous sulfate and potassium permanganate, under the usual form



we merely give the final results of a series of molecular reactions each in itself simple. From the point of view of the kinetic theory, it is probable that complicated reactions are exceptional, since the more numerous the constituents of a given molecule, the less is the chance of their encountering each other at the same time and place. In spite, however, of the reasonableness of the kinetic view, it must be considered only as a suggestion, and not as a full demonstration of equation (1) p. 125. The number of molecular collisions, is indeed, a factor of reactions, but not a preponderating one, as is proved by the fact that the speed of a reaction may be increased two or three times by an increase of 10° in temperature, while the number of collisions deduced from the principles of the kinetic theory, is increased only in proportion to the square root of the absolute temperature, perhaps 1100 or 1200 in the same temperature interval.

Homogeneous Chemical Equilibrium. Law of Mass Action. The decomposition of hydrogen peroxide, just studied, is an irreversible reaction, but many other decompositions, such as that of phosphoric chloride (PCl_5) are counterbalanced by an inverse action of combination,



and when equilibrium is established, we can say there is formed in a given time as much phosphoric chloride as is decomposed, so that

$$p = p' \text{ or } k[\text{Cl}_2][\text{PCl}_3] = k'[\text{PCl}_5]$$

from which

$$\frac{C_{\text{Cl}_2} C_{\text{PCl}_5}}{C_{\text{PCl}_3}} = \frac{k'}{k} = K$$

K is a constant at a given temperature.

This is an expression of the law of *mass action*, a law of which Berthelot was the initiator, inasmuch as he introduced into chemistry, the idea that the result of a reaction depends not solely on the nature of the substances concerned, but also on their amounts, that is, an excess of one of the reacting substances may compensate for the low degree of its affinity.

An illustration of the operation of this law is found in an experiment first performed by Berthelot and Péan de Saint-Gilles, in 1862 and often repeated since.

Acetic acid and ethyl alcohol react to form water and ethyl acetate, inversely these two substances, mixed in a pure state reproduce acetic acid and ethyl alcohol

$$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$(2) \quad K = \frac{C_{\text{ether}} C_{\text{water}}}{C_{\text{acid}} C_{\text{alcohol}}}$$

It is now proposed to show that the value of K , which results from the measure of the molecular concentrations is equal to the relations between the speed-constants k and k' observed separately at the beginning of each of the opposing reactions.

The alcohol-acid reaction.—1000 cc. of a mixture of acetic acid, ethyl alcohol and water, is prepared

containing known quantities of each of the ingredients, say 1 gram-molecule of acetic acid, 12.756 gram-molecules of the alcohol and a similar proportion of water. To this a few drops of hydrochloric acid are added, as the reaction is slow otherwise, especially in the cold. The mixture is maintained at a fixed temperature of 25° ; from time to time small amounts are withdrawn and the free acetic acid determined by titration with alkali in the usual way. The diminution of acidity in a unit of time measures the speed of ether-formation, the data being expressed in gram-molecules per 1000 cc.

Time in minutes	Proportion of ether in grm. mol's	$\frac{DC_{\text{ether}}}{Dt}$
0	0	0.
11	0.1327	0.00302
53	0.1628	0.00307
62	0.1847	0.00298
70	0.2128	0.00304
Average	...	0.00303

According to reaction (2), p. 127

$$n \quad \frac{DC_{\text{ether}}}{Dt} = kC_{\text{acid}} C_{\text{alcohol}} = 0.00303$$

$$\text{from which } k = \frac{0.00303}{1 \times 12.756} = 0.000238$$

¹ Speed of reaction at the beginning of the experiment, which diminishes with the fall in molecular concentration of the acid and alcohol.

The Water-ether Reaction.—1 gram-molecule of ethyl acetate, 12.215 gram-molecules of water and the same amount of alcohol, are mixed and allowed to stand for such a time as will permit reaching the same state of equilibrium as in the experiment with acid, water and alcohol. The mixture will have a volume of 1000 cc. and is speeded, as in the other case, with a few drops of hydrochloric acid. The experiment is carried on at 25° as before, but the *increase* of acidity is here the measure of the speed of the change, expressed in the unit of time. At the end of about 90 minutes there is found

$$v' = \frac{DC_{\text{acid}}}{Dt} = 0.001 \text{ on an average}$$

or according to reaction (2)

$$v' = \frac{DC_{\text{acid}}}{Dt} = k' C_{\text{ether}} C_{\text{water}} = 0.001$$

$$k' = \frac{0.001}{1 \times 12.215} = 0.000081$$

Equilibrium of Etherification.—To prove the law of reaction-speed that has been stated and applied it is necessary to consider the value of k and k' as constant for different concentrations. Such determinations are lacking, but the desired proof comes indirectly from the complementary experiment made on the mixture in equilibrium.

Take, for example, the first mixture, but in place of studying its stages, allow the two reactions to

establish a condition of equilibrium, since the inverse reaction (water-ether), is feeble and does not sensibly retard the other (acid-alcohol).

It is observed that for a concentration of the ether of say, 0.7144 gram-molecule per 1000 cc., according to reaction (2)

$$C_{\text{acid}} = 1 - 0.7144 = 0.2856$$

$$C_{\text{water}} = 12.756 + 0.7144 = 13.4704$$

$$C_{\text{alcohol}} = 12.756 - 0.7144 = 12.0416$$

$$K = \frac{0.2856 \times 12.0416}{0.7144 \times 13.4704} = 0.352$$

Now, according to the specific values of the reaction-speeds previously obtained

$$\frac{k'}{k} = \frac{0.000081}{0.000238} = 0.340$$

A value which agrees very well with the preceding. If the molecular concentrations of all the reacting substances were equal to unity, v and v' would be equal to k and k' and

$$\frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = 0.34$$

In other words, with equal molecules, the reaction between ethyl acetate and water is about three times less rapid than that between acetic acid and ethyl alcohol at 25°

Application to Phosphoric Chlorid.—Take the vapor of phosphoric chlorid at 182° , the temperature at which 42 per cent. of its molecules are trans-

formed (dissociated) into phosphorous chlorid and free chlorin (see p. 84).



In this state of stable equilibrium the speeds of the two opposing reactions are equal and

$$v = kC_{\text{PCl}_5} = k'C_{\text{PCl}_3}C_{\text{Cl}_2}; \quad \frac{C_{\text{PCl}_3} C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{PCl}_5}} = \frac{k}{k'}$$

The dissociation being accompanied by a change of volume, account must be taken of the volume occupied by the mixed gases in expressing the concentrations. Thus

$$C_{\text{PCl}_3} = C_{\text{Cl}_2} = \frac{a}{v}, \quad C_{\text{PCl}_5} = \frac{1-a}{v};$$

from which

$$\frac{a^2}{(1-a)v} = \frac{k}{k'}$$

a being the co-efficient of dissociation, = 0.42 at 182°. The volume of v is that which is occupied by the gram-molecule under consideration, increased 42 per cent. by the dissociation, and $\frac{182}{273}$ by the effect of temperature.

$$v = 1.42 \times 22.4 \left(1 + \frac{182}{273} \right) = 53 \text{ liters}$$

The expression then becomes

$$\frac{k}{k'} = \frac{(0.42)^2}{0.58 \times 53} = \frac{1}{175}$$

which can be interpreted as showing that if the concentration of each of the gases present was equal to unity, the speed of the recombination of chlorine with phosphorous chlorid would be 175 times that of the dissociation of the higher chlorid.

NON-HOMOGENEOUS EQUILIBRIUM

Examples of such systems are: A liquid in contact with its vapor, a precipitate in contact with the liquid in which it was formed, a hydrated salt and the vapor of water produced by its efflorescence, an alkali-earth carbonate and the carbon dioxide emitted by its decomposition. Whatever may be the chemical and physical characters, non-homogeneous equilibria obey the law of mass action, which is extended by recognizing the fact that no substance is absolutely insoluble or absolutely non-volatile, and that there always remains an amount, minute but constant, in the fluid and homogeneous part of the system, which is an active part, in which the equilibrium is controlled.

In support of this view, a little odd at first mention, it is simply necessary to point out that mercury, at temperatures so low that the tension of its vapor cannot be measured, is nevertheless capable of amalgamating a slip of gold foil placed near it but not in contact, for a limited time.¹

¹ Similarly, several metals are capable, at small but appreciable distances, of affecting sensitive photographic emulsions. See, Leffmann, *Jour. Frank. Inst.*, 1914, **178**, 743.—Tr.

Dissociation of Calcium Carbonate.

Premising that both calcium carbonate and calcium oxid have a vapor that is constant at a given fixed temperature, then the two solids are both in excess. The equilibrium is established between CO_2 , the vapor of CaCO_3 , and that of CaO , a homogeneous system obeying the law of mass action.

$$v = k C_{\text{CO}_2} C_{\text{CaO}} \quad v' = k' C_{\text{CaCO}_3}$$

$$k' C_{\text{CO}_2} C_{\text{CaO}} = k' C_{\text{CaCO}_3}, \quad K = \frac{k'}{k} = \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{CaO}}}{C_{\text{CaCO}_3}}$$

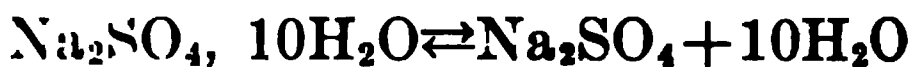
from which, C_{CaO} and C_{CaCO_3} , being constant,

$$C_{\text{CO}_2} = \text{constant}$$

Whatever may be the absolute masses of CaCO_3 and CaO that remain in the solid state, the equilibrium is such that the tension of dissociation of carbon dioxid remains constant at a given temperature. This is the law of fixed tension of dissociation, discovered by Debray, long before the law of mass action was established, of which latter it is merely an example.

Dissociation of Saline Hydrates.—The same law applies in this case. Hydrated salts lose water under the influence of heat, and even in free air at ordinary temperatures. Thus, decahydrated sodium sulfate, gives off, at 20° , vapor of water under a maximum tension of 14 mm. of mercury. The average tension of water vapor in the atmosphere is

8 to 10 mm., hence the salt effloresces in free air and becomes anhydrous, but if it is placed in a closed space with water vapor above a tension of 14 mm., it will return to the condition of decahydrate.



This is, therefore, an instance of reversible equilibrium.

The tension of the equilibrium of a salt and its vapor is measured conveniently by Bremer's tensi-

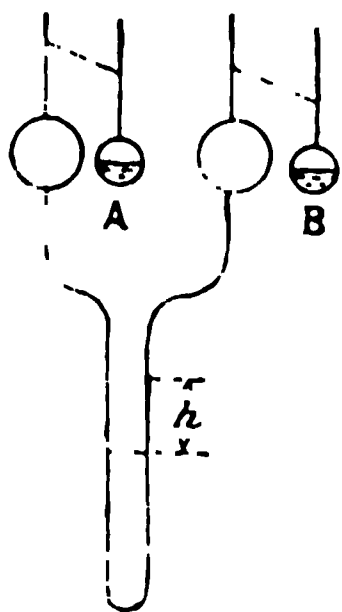


FIG. 27.

meter, shown in Fig. 27. It is a small differential manometer, in which is first placed a liquid having a very low volatility (monobromated naphthalene is suitable) which is to measure the pressure, then in the globe A, the pulverized salt, and in B, concentrated sulfuric acid to absorb the moisture. The apparatus is first placed horizontally for an instant in order that all parts may be in com-

munication and an equality of pressure established at the start, then exhausted to very low pressure, sealed and placed upright. Finally it is placed in a bath of constant and known temperature until the level of the liquid is fixed. The change of level converted into millimeters of mercury is the measure of the tension of the vapor of the hydrated salt tested. This tension is fixed for a definite temperature. The result is the same as with the case of calcium carbonate, being an example of the law of mass action.

Multiple Hydrates.—Cases, similar, but more complex are noted with salts that combine with water in several proportions, that is, show several stages of hydration. One of these is copper sulfate, which may crystallize with 1, 3 or 5H₂O. Under the influence of heat, these pass directly from one to the other, each degree of hydration being in a definite equilibrium, the tension being fixed at a fixed temperature, thus

	Tension at 50° in mm. mercury.
$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4, 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	47.0
$\text{CuSO}_4, 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4, + 2\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	30.0
$\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4, + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	4.5

If pentahydrated copper sulfate is exposed at 50°, in fine powder to hasten the establishment of

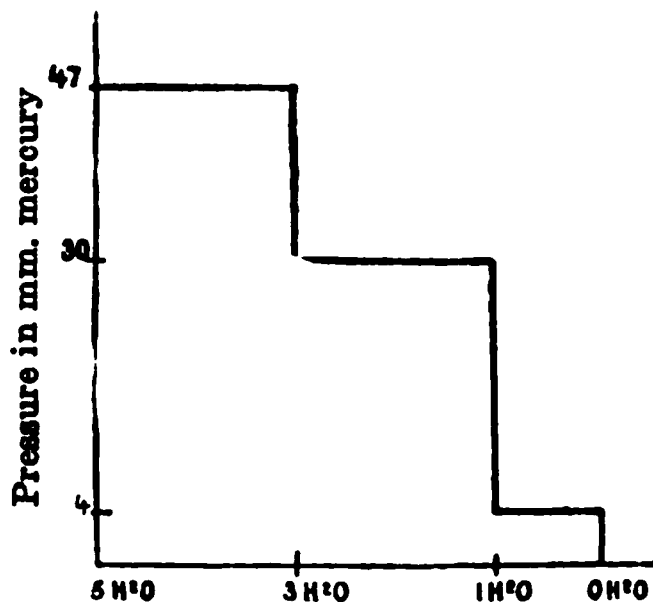
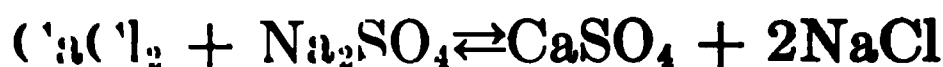


FIG. 28.

equilibrium, and the vapor of water emitted is allowed to pass off freely, the change from one system to the other will be by leaps, as will be seen in Fig. 28, which shows the change of tension as a function of the total hydration of the salt undergoing desiccation.

Equilibrium of a Precipitate with its Mother Liquor. Solubility Product.—In general, the law of mass action, exact for dilute solutions, is not strictly applicable to the case of a soluble salt in contact with its saturated solution, being generally a medium too concentrated. For precipitates, however (which are necessarily substances but little soluble), in contact with the liquid in which they are formed, the law applies, and it is possible to calculate the conditions of concentration of such an equilibrium, which condition is the typical one of analyses in the wet way.

Take the case of precipitation of calcium sulfate by the addition of a soluble sulfate to a solution of a salt of calcium.¹



1000 cc. of a saturated water-solution of calcium sulfate at 20°, contain 2.04 grm. (0.015 gram-molecule) of the salt, a concentration so low that a complete dissociation of the salt can be safely assumed. This view will give us a more detailed notion of the preceding reaction, by representing in the equation an equilibrium between the solid, its solution and the ions thereby produced.



The ions, Na and Cl, which do not change, in position or number during the precipitation, are

¹ The precipitate is usually the dihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

nsidered. The second equilibrium, which in the solution, a homogeneous medium, the law

$$kC_{\text{CaSO}_4} = k'C_{\text{Ca}}^{++}C_{\text{SO}_4}^{-}$$

C_{CaSO_4} , the molecular concentration of the small amount of un-ionized calcium sulfate, is kept constant by the excess of undissolved sulfate, and the equilibrium becomes,

$$C_{\text{Ca}}^{++}C_{\text{SO}_4}^{-} = \text{constant}$$

constant value of the product of the concentration of ions, designated, after Ostwald, the *ion-product* controls the precipitation. Quantitatively this law is confirmed by the observations which suggests that a slight excess of reagents is required for complete precipitation. The fact is, when to such a liquid we add, say, sodium sulfate, an increase in SO_4 ions is at once produced, C_{SO_4} increases and C_{Ca} diminishes. Quantitatively, the ion-product shows the final state of the system if we know the initial concentrations and solubility of the calcium sulfate. Thus, mixtures of equal volume, the one containing 0.1-mol. of sodium sulfate, the other 0.05 gm. of calcium chlorid per 1000 cc. Obviously the molecular concentration of each reagent will be reduced one-half; 0.05 for the first salt and 0.025 for the second,

$$0.05 \times 0.025 = 0.00125.$$

Now the molecular concentrations of the ions SO_4 and Ca in a saturated solution at 20° are equal to that of CaSO_4 itself, that is, 0.015, grm.-mol., as has been shown above, hence,

Solubility-product of calcium sulfate

$$0.015 \times 0.015 = 0.000225,$$

a constant value at 20° . There will be precipitation until the product 0.00125 of the initial molecular concentrations of the reagents is reduced to 0.000225. Calling x the molecular proportion that has passed into the precipitate (equal for both SO_4 and Ca , which react with an equal number of molecules, we will have

$$(0.05 - x) (0.025 - x) = 0.000225$$

From this it is seen that only one value of x is possible, $x = 0.018$. There remains, finally, in the liquid in a dissociated and not precipitated state 0.032 grm.-mol. of Na_2SO_4 and 0.007 grm.-mol. of CaCl_2 . It has been generally assumed that the precipitate is not affected by the excess of reagent and that its solubility is not affected by them, but this is generally incorrect, and is the reason that the solubility-product, though interesting in analysis in the wet way from theoretic point of view, has not yet attained much influence on practical methods.

Classification of Non-homogenous Equilibria by the Phase-rule.—The influence of physical conditions on the state of the systems in non-homogeneous

equilibrium obeys a widely applicable law due to the American chemist, Wolcott Gibbs, and deduced by him from thermodynamic principles. This law, applicable to all equilibria, physical or chemical, distinguishes in a non-homogeneous system:

Independent compounds to the number of n .

Phases, -physically distinct to the number of ph .

Some variable factors, that control the condition of the system in equilibrium, which are: temperature, pressure, and the quantitative composition of each of the phases.

Finally, the degree variation, v , or number of these factors which can be modified at will without altering the number of qualitative composition of the phases.

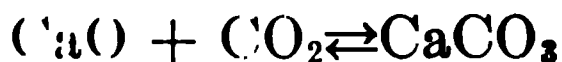
These quantities are mutually affected by the ratio,

$$\underset{\text{variation}}{v} = \underset{\text{components}}{n} + 2 - \underset{\text{phases}}{ph}$$

What is a "phase of a system"? It is a homogeneous, physical state mechanically separable that can be distinguished from another homogeneous state of the system, without consideration of chemical composition. The dissociation of calcium carbonate presents three phases, one gaseous and two distinct solid phases, calcium oxid and undecomposed carbonate which phases are not miscible. On the contrary, in a mixture of chromium and aluminum alums, in equilibrium with a saturated solution of both there is only one liquid and one solid phase, for the two alums, though chemically

distinct, form under the conditions of the experiment, mixed crystals that are homogeneous. It is the number of distinct phases, and not the absolute mass of either that determines the conditions of equilibrium.

Of the substances that participate in a given equilibrium, the phase-rule considers only those which can vary independently of each other in this equilibrium; if any one is the result of chemical action of the others, it is not taken into account. Thus, the decomposition of calcium carbonate, brings into play only two independent components, the third, whichever it may be, being always allied to two others by the reaction



A heterogeneous system in equilibrium is defined and classed under the phase-rule, by the degree of variance. It is *invariant*, when the condition of equilibrium cannot be changed at will. Such is the case of ice, in presence of water and the vapor that this emits. The system comprises a single component and three phases,

$$p = 1 + 2 - 3 = 0$$

Ice, water and water vapor can co-exist indefinitely only at one pressure (4.6 mm. of mercury) and one temperature (0.0076°). This is also the case with the association of water and sodium sulfate, in the conditions indicated at E₂ in Fig. 17, p. 99. At this transition point, there is equilibrium between

the decahydrate, the anhydrous salt and the saturated solution of the two forms and the vapor (water and sodium sulfate) and four phases,

$$v = 2 + 2 - 4 = 0$$

E_1 , a eutectic point, shows a similar state at which co-exists ice, the decahydrate, the solution and its vapor. At the eutectic point, as at the transition

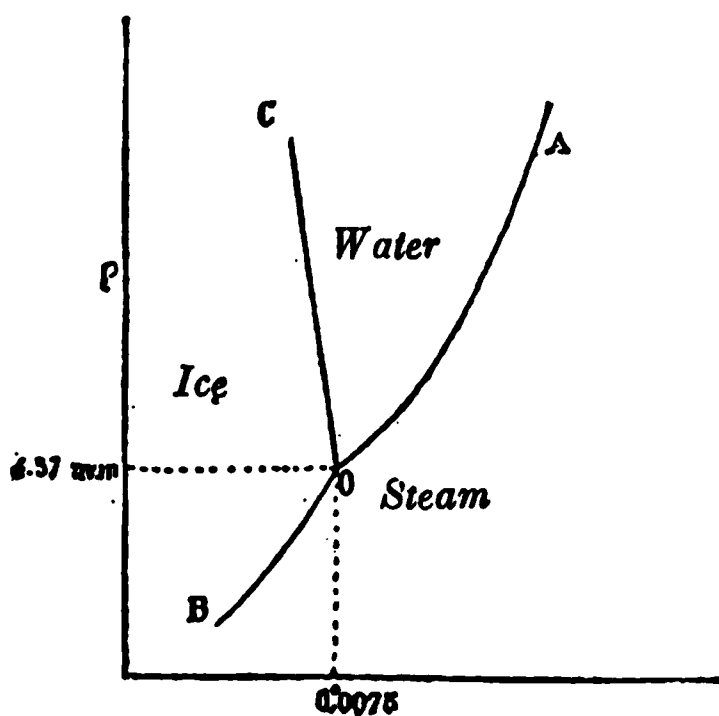


FIG. 29.

point, the fixedness of the temperature, established by experiment, is due to the invariance of the system. If, however, we attempt to modify the conditions of equilibrium of the series, ice-water-vapor, by increasing pressure above 4.6 mm. the system resists the transformation—according to a law, explained below, of displacement of equilibrium, but at the expense of the vapor, which finally disappears, after which the system will assume conditions represented by the line OC in Fig. 29.

Starting from the point O, we can act on such an invariant system by heat, without change of pressure. The system will here also react against the transformation, but in another way; the ice will disappear, absorbing the heat, and the two other phases will equilibrate according to the curve OA, which is the curve of the tension of water-vapor at different temperatures. In the two cases, the system has become monovariant

$$v = 1 + 2 - 2 = 1$$

Which indicates that we can dispose at will of one condition of equilibrium, but only one, without changing the number or qualitative composition of the phases. If we set in advance a definite pressure, that of the atmosphere, for instance, the temperature, automatically regulated by the system itself, is the zero of the ordinary thermometric scale; reciprocally a given temperature, θ , is compatible only with a certain pressure of saturated vapor, measured by $A'\theta$.

With sodium sulfate or similar salt, each portion of the curve of solubility is a point of monovariant equilibrium with two constituents, water-salt, and three phases, crystals in excess, saturated solution and vapor. Each temperature corresponds to a particular vapor-pressure, and consequently to definite concentration of the solution.

Calcium carbonate dissociating, hydrated salts efflorescing, constitute, also, monovariant systems, with two independent constituents and three phases.

one gaseous, two solid, and each temperature corresponds, as has been seen, to a definite pressure equilibrium of carbon dioxid or water.

On the contrary, the decomposition of copper oxid



although agreeing in chemical form with the two preceding cases, does not obey the law of fixed tensions at temperatures at which the mixed oxids melt, because the copper oxid will dissolve in the cuprous oxid, and forms with it a single solid phase so that there will be two independent constituents, one phase gaseous, and one solid.

$$v = 2 + 2 - 2 = 2$$

In this *bivariant* system, we can dispose at will of the two physical conditions, and a given temperature does not necessarily correspond to given pressure.

Hence the phase-rule does not inform us as what passes in the midst of a homogeneous state; it is limited to showing what are the limits of compatibility of certain states of heterogeneous equilibrium, and it is on this basis that it has served as a guide for many investigations of saturated solutions and equilibria between salts.

When it seems to fail, the fact is due to an error often easy to commit, as to the number of independent constituents, or because the system under consideration is in a condition of pseudo-equilibrium

In other words, the transformation of the reacting substances is retarded by mechanical action.

A supersaturated solution is in pseudo-equilibrium, for it is merely necessary to introduce a minute fragment of a crystal of the dissolved substance to establish a true equilibrium. Not all substances, however, obey this rule; some are exceptional. Among these is rubidium dichromate ($\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) which exists in two forms that are capable of remaining together in saturated solution, though according to the phase rule they should co-exist only at one temperature, that of the point of transition. The salt forms two species of crystals, one monoclinic, soluble at 30° in the proportion of 9 gm. to 100 gm. of water, and the other triclinic, soluble at the same temperature in the proportion of 8.7 to 100. In spite of this difference (not very great, it is true) the two forms remain indefinitely in presence of each other under considerable variation of temperature, although, by rule, the more soluble ought to disappear to the advantage of the less soluble. Concerning this apparent exception to the phase rule it may be assumed that its operation is retarded by a passive resistance, just as friction interferes with the operations of a machine.

§ 1 LAW OF DISPLACEMENT OF EQUILIBRIUM

The manner in which a system in equilibrium, homogeneous or not, reacts against disturbances to which it may be subjected is determined by a law announced first by Van't Hoff as far as concerns

temperature, and subsequently made generally applicable by Le Chatelier, as an extension of the mechanical principle that "action and reaction are equal and opposite" to the phenomena of equilibrium.

The following statement of the law is from Wm C. McC. Lewis' *System of Physical Chemistry*, II 109.

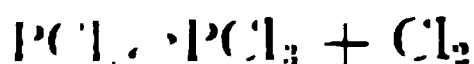
When a factor, determining the equilibrium of the system is altered, the system tends to change in such a way as to oppose and partially annul the alteration. That is, considering a physical or chemical system in equilibrium, this being fixed by the nature of the system and such conditions as heat and pressure, the principle states that if we alter one of these conditions, say temperature, the system will change in such direction as will tend to annul this change.

Exemplification will be limited to the two factors considered in the preceding paragraphs, the pressure, or the concentration, and the temperature.

Pressure.—Water in freezing expands; therefore pressure causes the melting of ice, which diminishes the volume of the system and consequently, diminishes the pressure to which it is subjected.

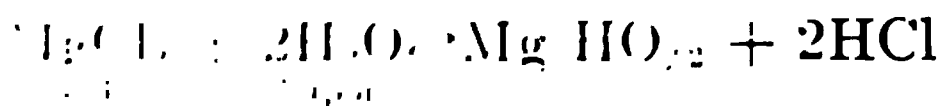
In a gaseous, homogeneous, system in which the concentration of each reacting substance is due to its partial pressure, a variation of the total pressure will or will not displace the equilibrium, according to whether the action takes place with or without change of volume. At a given temperature, the equilibrium $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ is indifferent to the

pressure, because neither of the reactions can change the volume of the system. At 448° , 21 molecules of hydrogen iodide are decomposed into hydrogen and iodine vapor whatever may be the volume occupied by the mixture. On the contrary, the two reactions which are opposed in the equilibrium represented by the equation



being accompanied by a change of volume, an increase of pressure at a given temperature will bring about a recombination of the chlorine with the phosphorus chloride, though the temperature remains unchanged.

In these two cases, if we make a partial modification of pressure, that is, change the pressure of one constituent of the system, the equilibrium will be established by the partial recombination of the substances introduced. This will be the case, if to the above mixture PCl_5 and Cl_2 some chlorine is introduced, or to the mixture of H and I some hydrogen is introduced. A similar demonstration on a heterogeneous equilibrium is shown in the following equation



(solid) (liquid)

An excess of water-vapor causes the fixation of the state $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, which tends to diminish the partial pressure and reciprocally, an excess of hydrogen chloride causes the reproduction of magne-

sium chlorid. The latter is about the only good method of obtaining anhydrous magnesium chlorid.

This influence of concentration on the nature of a reaction of equilibrium has been long familiar to chemists. Upon it are based some empirical rules or procedures due to Bertholet, now forgotten, which can be considered as a qualitative form of the Law of mass action.

Temperature.—The example presented is that of the influence of change of temperature on the curve of solubility. When a substance dissolves with absorption of heat (*i.e.*, reducing the temperature of the mixture, which is the usual result), raising the temperature brings about an antagonistic phenomenon, namely, the solution of a further amount of the substance. The concentration of the liquid increases, and the solubility curve is ascendant. Inversely, if the substance produces heat in dissolving, as is observed with many sulfates, an increase of temperature causes a descent in the curve. It must be noted that Le Chatelier's principle, like the phase rule, is satisfactory only in application to true equilibria, and that the heat change whether positive or negative, which controls the nature of the displacement is that of solution in a liquid very nearly saturated with the given solid and not merely in water.

From this it follows, that if the curve of solubility of any salt, at first ascendant, reaches a maximum, and then descends, the heat change should suffer at the same time a change of sign. The correctness

of this inference has been verified in the case of calcium sulfate, of which the heat-effect of solution changes from negative to positive 30° and 40° , while the curve of solubility passes through a maximum. The same demonstration can be made with copper chlorid, $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. This salt disengages 3.71 calories per grm.-mol. in dissolving in water, yet its solubility increases with the temperature, because the solution of it in a liquid nearly saturated (the only condition here considered) absorbs 3.2 calories per grm.-mol.¹

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE SPEED OF REACTION AND THE STATE OF EQUILIBRIUM

No quantitative relation is known between reaction-speed and temperature, corresponding to that which obtains between a reaction and the concentration of the reacting substances, but it is a daily experience in the laboratory that heat brings about and speeds up many reactions. Thus, flowers of sulfur sealed in a tube with oxygen is so slightly

¹ The decomposition of ammonia, $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, is attended by disengagement of heat and increase of volume; it is, in fact, a reversible reaction, limited in the presence of a catalyst, by a recombination,



By reason of the law that controls the displacement of equilibrium, a combination of these elements will be favored by an increase of pressure, and a decrease of temperature. (This synthesis has been applied on a large scale for some years, especially in Germany. For an account of the theory and practice of it, see H. J. M. Creighton, *Jour. Frank. Inst.*, 1919, **187**, 399.—Tr.)

affected at ordinary temperatures that after several weeks only traces of sulfur dioxid can be detected but at much higher temperatures, say nearly 300° the action is so intensified that the sulfur takes fire. The same is true of carbon. At very low temperatures, chemical affinity is generally entirely suspended, but Moissan and Dewar found a striking exception in the action of fluorin and hydrogen, which combine easily at -253° .

Studies of many reactions at common temperatures seem to show that the speed of them is likely to double for each 5 or 10 degrees of increase. The relations which fail of accurate expression in the cases of the initiation of reactions are ascertainable in the cases of equilibrium, by the principles of thermodynamics.

Van't Hoff established the point, generalizing the classic formula which shows the relation between the tension of a saturating vapor and the temperature of a liquid of which the heat of vaporization is known.

$$d \text{ Log } K = - \frac{Q}{RT^2} dT$$

K is a constant of equilibrium, T the absolute temperature, R the constant of the gas, and Q the heat disengaged by the transformation of the molecular quantity in grams from the first system into the second, the volume being supposed to be constant. Assuming that Q does not vary with the temperature, true only for primary approximations

we have by integration of the preceding equation,

$$\text{Log } K = \frac{Q}{RT} + \text{constant}$$

and for the relation of the constants of equilibrium of the same system at two temperatures T and T'

$$\text{Log } \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$$

CATALYSIS

Influence of the Medium on the Speed of Reactions. The speed of a reaction differs greatly with the nature of the solvent in which it takes place. Thus, when triethylamin unites with ethyl iodid, to form tetrethylammonium iodid



the speed of the reaction will be over seven hundred times greater if the substances are dissolved in benzyl alcohol, than if dissolved in hexane. It does not seem reasonable that differences in the viscosity of the solvent would be such as to modify the number of collisions of the molecule to such an extent as to account entirely for the difference in this reaction, yet the solvent can hardly be excluded from all participation. (There is not here a question of ionization.) This intermediate action of the solvent is allied to a class of phenomena of frequent occurrence and great practical and theoretic interest, namely, catalysis.

Catalysis.—It has been already stated that a given transformation is not necessarily possible, no more than that a body resting on an incline must necessarily roll down and lose its potential. In both cases the passage to stable equilibrium may be prevented by frictions. Substances that are capable of diminishing the interferences with combination, and causing reactions when otherwise no change would occur, or speeding up reaction otherwise slow, are called *catalysts*.¹

Catalysts do not reverse actions but facilitate them, in some such way as a lubricant promotes the action of a machine, and sometimes they give a particular direction to a reaction. They act, as pointed out in the foot-note, in very minute amount and without any quantitative ratio to the amount of change taking place. Although the list of catalysts is very large, they can in large part be classified into three groups.

Dissolving Actions.—The most remarkable instance is that of water. Combination between hydrogen and oxygen, or hydrogen and chlorine seems to be impossible unless traces of water are present, and similar traces seem indispensable to

¹ A formal definition of a catalyst that seems to meet the present views is: "A substance that increases the velocity of a reaction without stoichiometric participation therein." The lack of quantitative relation is well illustrated by O'Sullivan's observation that one part of invertase—a catalyst existing in yeast—will convert 100,000 times its weight of sucrose into dextrose and levulose, and still be active. The term "enzym" is now largely used as a substitute for the word catalyst.—Tr.

the dissociation of ammonium chlorid, as described elsewhere. To the same type belong many *absorption* actions, such as those produced by platinum sponge, *e.g.*



and the effect of wood charcoal in forming carbon oxychlorid



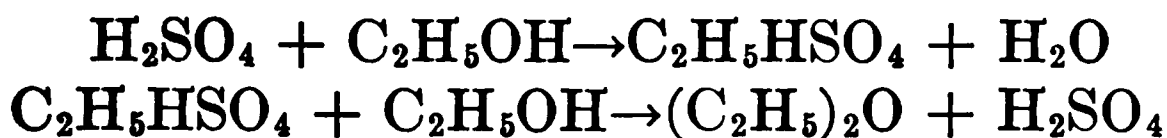
Electrolytic Contact.—Many pure metals resist the attacks of acids, but dissolve readily, when brought in contact with another metal, forming a voltaic couple. A well-known instance is that of zinc, which when very pure is scarcely acted on by dilute sulfuric acid, but if a few fragments of copper or platinum are placed in contact with it, the action begins at once.

Formation of Intermediate Compounds.—Possibly the most frequent form of catalytic action, and perhaps the only one when the action takes place in homogeneous medium, is of the type discovered by Williamson in 1850, in his memorable work on the conversion of alcohol into ether. The empirical reaction is,



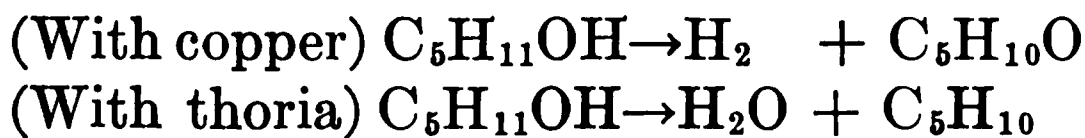
This reaction occurs only in the presence of some powerful dehydrating agent, strong sulfuric acid being the one always chosen in practice, but a small amount of the acid suffices to convert into ether a

large amount of alcohol and at the end of the operation is still present in the amount originally introduced. This fact shows that the action cannot be ascribed mainly to the dehydrating power of the acid. The essence of the action is that the acid first forms an intermediate acid, ethylsulfuric, and this is subsequently converted into ether by the action of more alcohol, by which the sulfuric acid is restored to its original condition, to again pass through the cycle.



It is obvious that a small amount of the acid will suffice to form a large amount of ether.

It is rarely possible to prove the formation of the intermediate substances, but if the mechanism of catalysis is generally of this type, a catalyst is a substance which has the power to combine temporarily with one of the components of a system. In many cases, the same substance will give rise to different products when acted on by different catalysts. Thus, starch produces maltose when in contact with malt-diastase, but a large amount of dextrose when dilute mineral acids are used. So Sabatier has shown that one of the amylic alcohols treated with copper in fine powder yields hydrogen and valeric aldehyde, but in the presence of thoria yields water and amylene



Formic acid is decomposed into hydrogen and carbon dioxid in the presence of zinc oxid, but into water and carbon monoxid in the presence of the titanitic oxid



THERMOCHEMISTRY

When a substance, such as carbon, combines with oxygen actively, as seen in ordinary fires, or slowly, as occurs in vital processes, it produces a gas, carbon dioxid, which is distinguished by many properties from both its constituents and also by a less degree of latent energy equivalent to the heat produced by the combination. This heat-liberation by carbon, the basis of so large a part of industrial procedure, is regarded in thermochemistry as a measure of the affinity between carbon and oxygen, a view that is approximately correct. Carbon dioxid is capable of many reactions, not possessed by either of its constituents. It can combine with sodium oxid with heat-disengagement, and the sodium carbonate so formed will combine with water with heat-disengagement. The series of reactions has a steadily decreasing energy as measured by the heat produced, but shows that each of the compounds has a reserve of intrinsic energy, capable of being manifested through the action of some other substance, and sometimes at the expense of the molecule itself, as is the case with the modern high explosives.

The total intrinsic energy of each condition of matter is not yet known and we measure only the differences of such energies in any system of reagents, such as the combination of hydrogen with oxygen, carbon with oxygen, in relation to the final products of the combination, water or carbon dioxid. It is necessary, however, to define the two states and to know not only the chemical nature of the substances related to such energies but also the physical conditions in which the substances exist. The chemist may regard water as the same thing whether vapor or liquid, but from the thermochemical point of view, the two states differ by all the heat disengaged in passing from the former to the latter state. Similarly, a gram-molecule of hydrogen or oxygen represents energy differing with conditions of pressure and temperature, inasmuch as work is needed to compress the gas, and heat needed to raise its temperature. The forms of energy are stored in the gas and capable of being obtained from it.

Principle of Initial and Final State.—With the above reservations and when no mechanical effect is derived from the reaction itself, *the quantity* of heat disengaged or absorbed in any chemical change depends solely on the relation between the initial and final state of the system, and is the same whatever the nature and succession of the intermediate states.

As Bertholet has observed, this rule is merely the application of well-known principles of mechanics to chemical action.

Measurement of Heat of Reactions.—The principle of the methods of determining the heat produced in chemical change is simple. Known weights of the substances are combined at known temperatures and the elevation of temperature of a known weight of water observed. In practice, however, the manipulations are complicated and require much care. A simple example will show the principle of the method, the practical details not being necessary here.

300 cc. of $\frac{N}{2}$ sulfuric acid (24.5 gm. in 1000 cc.) and the same volume of $\frac{N}{2}$ potassium hydroxid (28 gm. in 1000 cc., are mixed after the temperatures are accurately noted. For calculation, it will be assumed that the temperature of the acid was 14.98° , and that of the alkali, 14.95° , and that the weight of water that is to measure the heat evolved is 3.87 gm. The specific heat of a dilute solution differs from that of pure water, by an amount within the limits of experimental error, and may be disregarded. The mean temperature of the system will be

$$\frac{(303.87 \times 14.98 + 300 \times 14.95)}{603.87} = 14.96^{\circ}$$

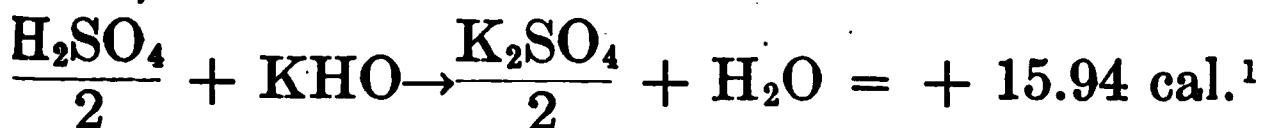
Assuming that, after all necessary corrections have been made, the temperature has risen to 18.925° , the net elevation is 3.96° and the heat-disengagement is

$$\frac{603.87 \times 3.96}{1000} = 2.391 \text{ large calories.}$$

A "large calorie" is the quantity of heat required to raise 1000 grm. of water 1°. Calculating his result to that of normal amounts of the two reagents (49 grm. of acid and 56 grm. of alkali in 1000 cc. each) we get

$$2.391 \times 2000 \div 300 = 15.94$$

That is,



In this type of experiment, an opportunity is afforded to show that the heat disengagement depends, as stated above, solely on the relation of the initial and final state of the system. By taking equal amounts of sulfuric acid and measuring the heat-disengagement due to dilution with different, known volumes of water, and then neutralizing each of these liquids in such way that the concentration of the sulfate produced shall be the same, the relative heats of combination can be determined. Experiments made long ago by Hess, using ammonium sulfate, gave the following data.

Molecules of water	Heat of dilution	Heat of neutralization	Total heat
0	0.0	16.1	16.1
1	2.1	14.0	16.1
2	3.1	12.9	16.0
5	4.2	12.0	16.2

¹ The plus sign before the figure for calories means that the reaction produces heat (exothermic). A minus sign signifies heat-absorption (endothermic). See p. 163.—Tr.

The above results are for a gram-equivalent of substance and it will be seen that the total is sensibly the same in all cases.

Heat of Combustion.—Heats of combustion with oxygen and generally with any gas, are measured under one of two conditions, constant volume and constant pressure.

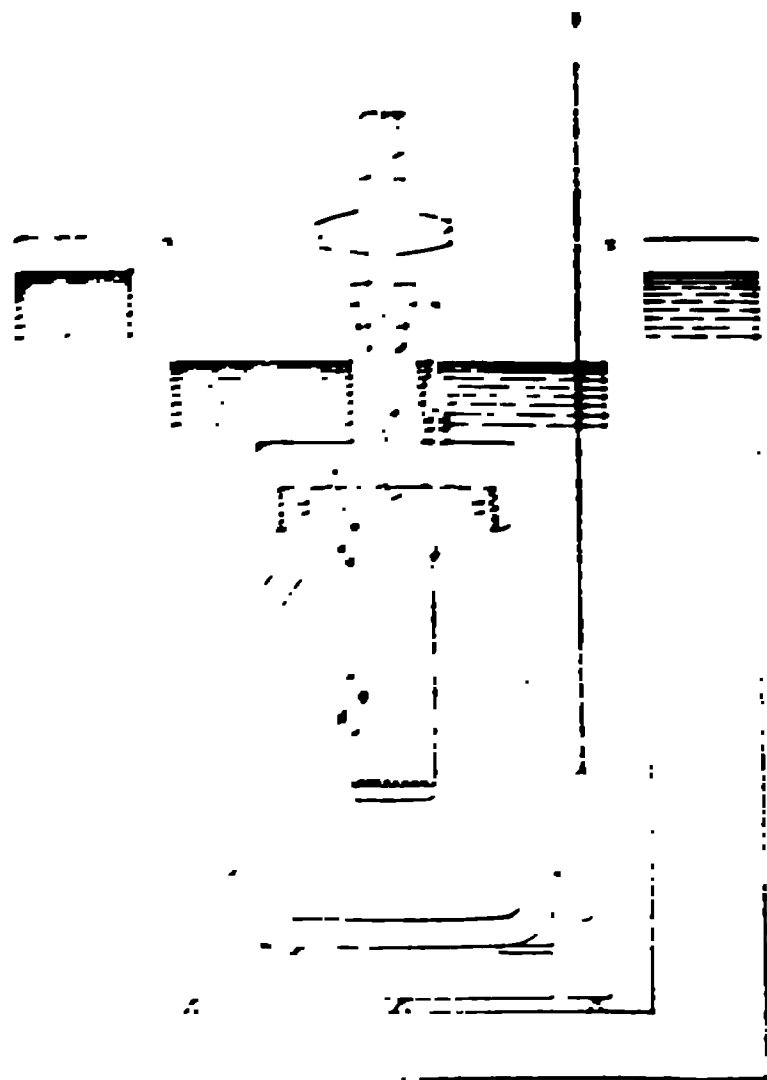
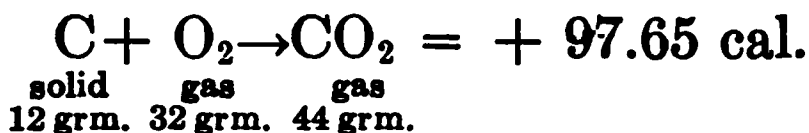


FIG. 30.

At Constant Volume.—The apparatus used is known as the bomb-calorimeter, originally devised by Berthelot, and modified by others, especially Mahler. The main features are shown in Fig. 30. In a thick-walled metallic vessel the substance to be tested is contained in small platinum boat, and the

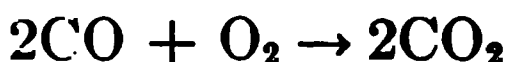
ignition started by producing incandescence in a thin iron wire. The vessel contains pure oxygen, and is immersed in water. All the weight-relations of the mass, as well as temperature must, of course, be recorded with great care. The heat of combustion of the iron wire, for example, must be deducted from the total. Pure carbon gives



The advantage of the arrangement is that it assures a complete combustion, provided the weight of the substance is such that an excess of oxygen will be present after the experiment. The method has been of wide application to organic substances, whether easily combustible or not, such as hydrocarbons, carbohydrates, proteins, and especially to food-substances. It will be shown later that the heat of formation can be deduced from the heat of combustion.

At Constant Pressure.—Whether the heat of a reaction under constant pressure will differ from that of the same reaction under constant volume, will depend on whether the volume of the system is or is not modified by the reaction. Thus, the combination of carbon with oxygen involves no change of volume, the space occupied by the carbon dioxid being the same as that occupied by the oxygen consumed, hence the heat disengagement is the same under constant pressure and constant volume. The combustion of carbon monoxid with

oxygen offers a different condition, the final volume is not the same as the original, for by the equation



it is seen that 2 volumes of carbon monoxid and 1 volume of oxygen produce only 2 volumes of carbon dioxid, that is the original volume is diminished one-third. The diminution is 11.2 liters for a gram-molecule of carbon monoxid (see p. 30). This diminution of volume corresponds to the quantity of heat equivalent to the work done at atmospheric pressure in compressing 11.2 liters of any gas.

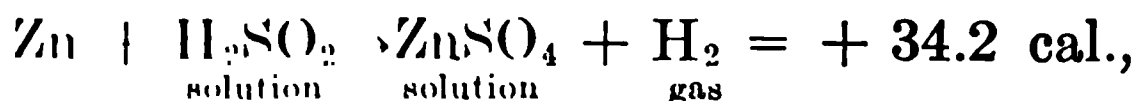
$$1.033 \times 11.2 = 11.57 \text{ kilograms.}$$

or in calories

$$11.57 \div 417 = + 0.27$$

In practice, it is more convenient to measure the heat of combustion of carbon monoxid under constant volume (68 calories for 28 gm. of CO), and add 0.27 to obtain the heat under constant pressure.

On the other hand, the solution of zinc in sulfuric acid, liberating a gas, disengages a little less heat under constant pressure than under constant volume. Thus, under constant pressure, the equation will be



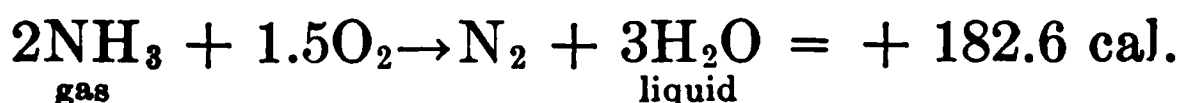
but the molecule of hydrogen in liberating itself exerts work against the atmospheric pressure, which work it takes from the reaction itself, and if we bring the relation to one of constant volume, the

equivalent of the said work in calories should be added to the preceding total, as

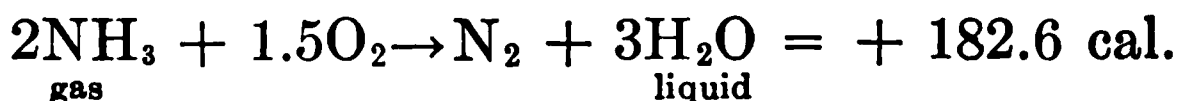
$$\frac{1.033 \times 22.4}{427} = + 0.54 \text{ cal.}$$

These corrections are close to the errors of experiment, and generally of minor moment.

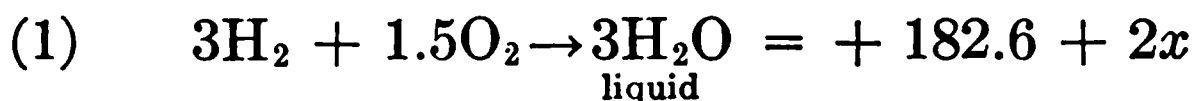
Heat of non-spontaneous Combinations.—When a combination cannot be brought about under the conditions required in the calorimeter the heat of formation can be measured by applying the principle of initial and final state. Ammonia is an instance of this method. Hydrogen and nitrogen do not combine directly, except under heat and pressure, and even then the extent of combination is small. By burning ammonia in oxygen a reversed reaction is brought about which is complete and measurable.



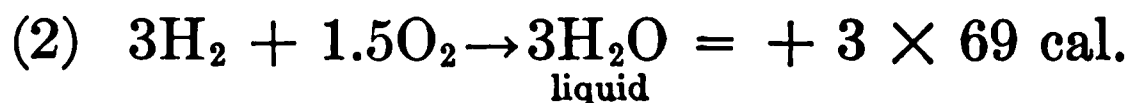
Hence, calling x the heat of formation of ammonia, we will have .



which gives a total of



The heat of formation of water being known,



and from equations (1) and (2) we find

$$x = 12.2$$

and

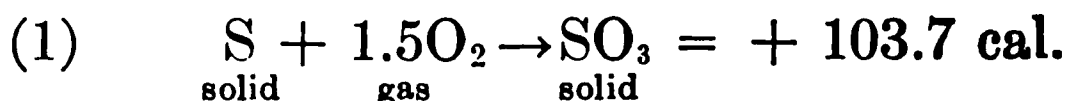


In thus suppressing the intermediate states by the addition or subtraction of the equations, we admit that the effect of the reaction is solely referable to the data of initial and final state of the system.

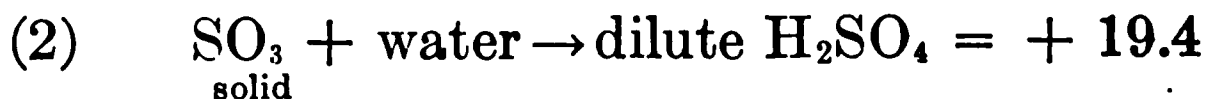
In the same general indirect manner heats of formation may be obtained for substances that cannot be synthetised in the calorimeter directly. Thus, it would scarcely be possible to secure in the calorimeter a combination of three elements such as represented in the equation,



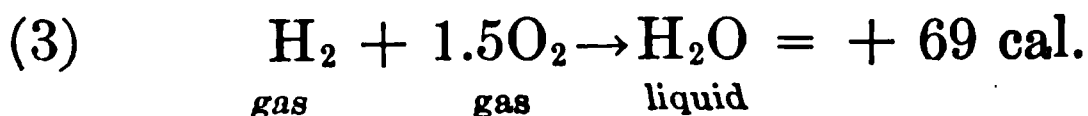
but we can proceed by two steps. In one, sulfur is burned in an excess of oxygen by catalytic action by platinum.



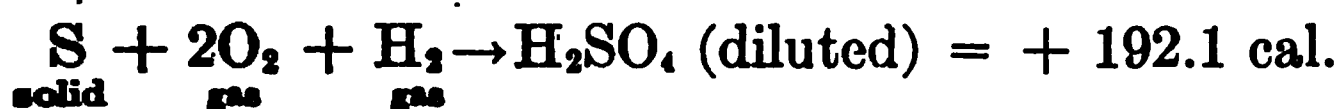
In the second step, a known weight of sulfuric anhydrid is sealed in a thin-walled glass bulb, which is broken in a mass of water of known weight and temperature. The equation is



we know further that



From (1), (2), (3) we get



Endothermic Reactions.—The chemical changes studied in the preceding paragraphs have been invariably attended by liberation of heat (exothermic) but some substances are known in the formation of which heat absorption occurs. These are termed *endothermic*. Nitrous oxid, cyanogen, acetylene and carbon disulfid are instances. To determine the heat factor in these, the procedure is the reverse of that used for exothermic substances that is, the heat of *decomposition* is measured, or a method is followed analogous to the indirect one applied in the case of non-spontaneous combinations.

For instance, nitrous oxid loses its oxygen under influence of carbon monoxid, forming carbon dioxide and setting nitrogen free. The quantity of heat liberated in the reaction is greater than the quantity liberated when carbon monoxid burns directly in oxygen, which proves that some additional heat is contributed by the *exothermic decomposition* of the nitrous oxid



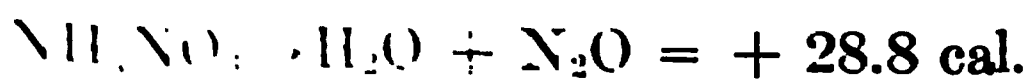
Knowing that



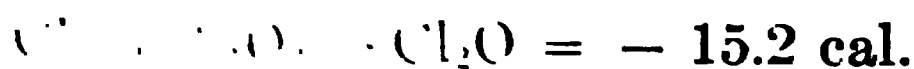
we have by subtraction



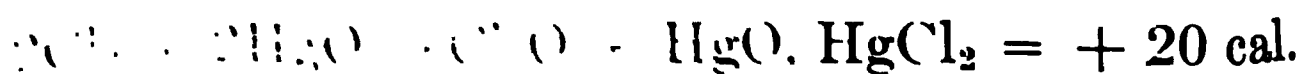
Endothermic actions are possible only when there is some exterior source of the necessary additional energy, and it is in this manner that nitrous oxide is formed under the simple decomposition by heat of ammonium nitrate. It is not the heat which is applied to the mass of nitrate, but the heat developed within the molecular structure by the combination of the hydrogen with the oxygen, a reaction that is powerfully exothermic.



Similarly, chlorine will not combine directly with oxygen to form Cl_2O , the reaction being endothermic.



But the oxide can be formed by the action of chlorine on mercuric oxide, in which the necessary heat is supplied by the combination of a portion of the chlorine with the mercuric oxychloride,



Stability of Endothermic Compounds.—Since every endothermic compound decomposes with heat-liberation, they are all essentially unstable, tending to decompose not only under mechanical disturbance, but even by heating, however, paradoxical the latter fact may appear. Cl_2O decomposes violently when heated slightly, and a curious endothermic compound of nitrogen and hydrogen, N_3H , called hydrazoic acid, is also easily decomposed by heat with violent action. Cyanogen, C_2N_2

73.9 cal.) does, indeed, resist action of heat, it is decomposed when a small amount of mercuric fulminate is exploded in contact with it. Nevertheless some endothermic compounds, very sensitive to the action of heat, such as ozone, hydrogen peroxid, nitrous oxid, acetylene, are produced in small amount in active combustions, in the electric arc, a phenomenon that may at first seem an example of the principle of displacement of equilibrium; bodies formed with absorption of heat, would be expected to react by their formation against the elevation of temperature, but the conditions are not those of reversible equilibrium. If, in an oxyhydrogen jet is directed against a lump of ice, hydrogen peroxid is detected in the water produced, it is because there is not an equality of temperature at every point, and the continual supply of energy, simultaneously with a great absorption of heat due to liquefaction, produces in a very short time more hydrogen peroxid than is destroyed. Moreover, the heat relation may change with the temperature at which it occurs, passing from negative to positive, so that a reaction endothermic at a low temperature, may become exothermic at a high one. Acetylene is strongly exothermic, if we consider its formation from graphite, polymerized carbon, as is the fact at ordinary temperatures, but in the electric arc with its large supply of intrinsic energy, the carbon is gasified, and, of course, a large addition of intrinsic energy

we to classify substances by analogy, assign a probable composition and determine the intensity of their actions, as is done with acids, with which the heat of neutralization affords a standard of activity. This is because it leads to this association with chemistry that thermochemistry has developed independently of thermodynamics, of which latter it is but a chapter, namely, that of the relation between chemical energy and heat. The other, and principal use of thermochemistry is suggest with a given system what will be the result when stability is reached. An answer to this type of question is given in close approximation, in the main exactly, by Berthelot's *law of maximum work*.

Every chemical change taking place without the introduction of energy from without, tends towards the production of a substance or a system in which the maximum amount of heat is liberated.

This principle is merely the extension of a well known principle of mechanics: all bodies submitted to the action forces tend to assume positions in which the operation of these forces is the greatest and in which the potential energy the least. By this law we can foresee the likelihood but not the absolute certainty of a reaction. Thus, sulfur burning without a catalyst, gives sulfur dioxid (69.2 cal) and not sulfuric anhydrid, which is more exothermic. This may be compared to the condition of a stone rolling in a trough which can be arrested before it reaches the lowest point. If the oxidation of sulfur is conducted in the presence of finely

divided platinum the "chemical friction" is suppressed, and sulfuric anhydrid is produced.

Experience has obliged the addition from time to time of other reservations numerous and complex which amount practically to the view that the law of maximum work, in its original, early, form is true only of reactions taking place at rather low temperatures, in which solid substances predominate and in which there is no disturbing influence from change of physical state or from dissociation. If in spite of these limitations, the law is accepted by chemists, it is because the great mass of reactions take place under such conditions, or because the changes of state are compensatory between the initial and final stage of the change, as is the case with the gaeous non-metals that enter into the solid substances formulated herewith.

CaI ₂	118.6	CaO	122.0	CaBr ₂	152.0	CaCl ₂	170.0
Na ₂ O	100.0	2NaI	148.0	2NaBr	182.0	2NaCl	194.0

The figures are the calories of formation.

Since, in these cases, the system is composed of a gas and a solid, and the mean physical state remains the same, the displacement conforms exactly to the principle of maximum work; chlorin displaces bromin and bromin displaces iodin in the compounds of calcium and sodium, but oxygen displaces iodin from calcium iodid, and is displaced by it in sodium oxid.

Principle of Maximum Work and Available Energy.
—In order to utilize the principle of maximum work

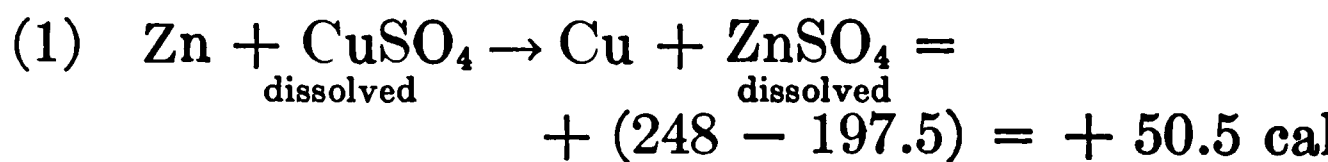
without the restrictions that have been indicated, it is sufficient to substitute in the statement the available energy in place of the total energy, a modification that thermodynamics develops. According to the second law of thermodynamics, an amount of energy that is transformed, is generally composed of two phases, one free and available, the other latent. The free energy is tantamount to the mechanical work; the latent energy is used up in the transformation.

A spontaneous transformation is invariably accompanied by a diminution of available energy, and to obtain the greatest amount of work that the system can produce, it is necessary that all changes from the initial to the final shall take place under constant temperature and in conditions not sensibly removed from a state of equilibrium; briefly, the series of changes must be isothermic and reversible. Further, when two transformations are possible, the one tends to occur which corresponds to the production of the maximum amount of available energy; the law of maximum work will, therefore, not be subject to exception if we do not confuse the available energy with the total heat disengaged in the reaction. If we knew how to make the part of the energy utilizable in a reaction as easily as we know how to measure the total heat production of it, the problem of predicting the course of any reaction would be solved, but in principle, such solution requires that the reaction should be studied in the isothermic and reversible state,

which is possible only in a limited number of cases. The most accessible are those which can be brought about in a reversible voltaic cell, equilibrated by counter electromotive force equal to that produced in the cell itself.

ELECTROMOTIVE FORCES

Measurement of Available Energy by Electromotive Forces.—A voltaic cell is an arrangement by which the chemical energy of a reaction is transformed into electric energy, instead of being dissipated in the form of heat. Every reaction that concerns electrolytes, such as oxidation, reduction, double decomposition, displacement of metals from their salts, can be carried out on the principle of the voltaic cell. Take, for example, the last mentioned type, the displacement of copper from sulfate by zinc. It corresponds to the disengagement of a known amount of heat, equal to the difference between the heat of formation of the two sulfates.



If, instead of mixing the zinc and copper sulfate at random, we immerse the former in a solution of zinc sulfate and the latter in a solution of copper sulfate, the two solutions being separated by a porous partition, we construct what is known as Daniell's cell. It is reversible, for if we attach to the two metals, wires conducting a current of *electricity* in a direction opposed to that which

would proceed from the cell, then, if such current is superior in force to that of the cell, the copper will be dissolved and the zinc set free.

Now, to displace a gram-equivalent of copper requires 96494 coulombs, a quantity of electricity that will be the same for the displacement of a gram-equivalent of any element whatever, but which corresponds to a sum of electric energy different according to the tension or electromotive force under which it is delivered. Calling E this force as furnished by the cell, this sum of energy is

$$E_{\text{volts}} \times 96,494 \text{ coulombs}$$

On the other hand, the heat of displacement of one gram-equivalent of copper, expressed in electric units is

$$\frac{50.5}{2} \times 4180 \text{ joules}$$

4180 being the value, in joules, of the large calorie. And if the transformation of chemical energy into electric energy is entire:

$$E \times 96,494 = \frac{50.5}{2} \times 4180; E = 1.09 \text{ volt.}$$

which is the electromotive force of the Daniell cell

These comparisons have been made with two forms of energy, electric and chemical, in reversible conditions under which they are interchangeable

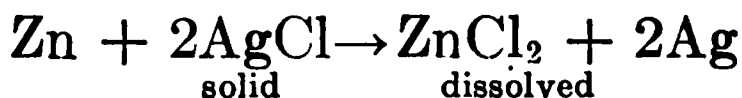
Chemical energy = gram-equivalent \times affinity

Electrical energy = quantity of electricity \times
(coulomb)
electromotive force
(volt)

These have been compared to the factors of equivalent capacities, the gram-equivalent and the coulomb, and since the respective energies are equal, by the accord of the assumed electromotive force with that found, the two factors, affinity and electromotive force can be used interchangeably. It is possible, however, that the electromotive of a reversible cell may be much smaller or much greater than the values calculated by the heat of the reaction. An instance is a cell consisting of zinc, zinc chlorid, silver chlorid and silver; the zinc being immersed in the zinc chlorid, the silver in a saturated solution of silver chlorid with an excess of the salt, the two associations being separated by a porous partition. The electromotive force of this reversible cell, slightly variable with the concentration of the zinc chlorid, is 1.015 volt, so that

$$\text{Available energy} = E \times \frac{96494}{4180} = + 23.42 \text{ cal.}$$

The reaction effected in the cell,



disengages in the same conditions of concentration +26.02 cal., so that the available energy here is 0.9 of the total energy of the reaction.

The second case is that of cell containing, zinc, potassium hydroxid, copper sulfate, copper. The electromotive force of this association is 1.4 volts instead of 1.3, calculated according to the heat of the reaction based on the gram-equivalent divided by 30,200 cal. Here the available energy exceeds

the total energy of the reaction, a result possible only by an absorption of heat from the medium in which the action takes place. This source of heat is from the solution of the products of the reaction. Hence, available energy may include not only that which is essentially chemical in source, but that due to physical phenomena, capable of furnishing, spontaneously, assistance to the electromotive force or even subtracting something from it.

SERIES OF ELECTROMOTIVE TENSIONS

It will be understood that by attacking silver chlorid, with a series of metals, such as zinc, nickel, iron and aluminum, a scale of electromotive force or affinity can be constructed in which each metal will displace those that follow, and be displaced by those that precede. The annexed table is one of such relative electromotive force: it has been constructed by an indirect method that is described in the works on electrochemistry.

Mg.....	1.48	H.....	0.00
Al.....	1.27	Cu''.....	-0.34
Mn.....	1.07	Hg''.....	-0.77
Zn.....	0.77	Ag.....	-0.77
Cd.....	0.42	I.....	-0.53
Fe''.....	0.34	Br.....	-1.00
Co.....	0.23	Cl.....	-1.35
Ni.....	0.228	SO ₄	-1.90
Pb.....	0.151		

This table indicates, with the order of affinities, the minimum electromotive force necessary to apply to an electrolyte to decompose it into its ions. Thus zinc chlorid requires $0.77 + 1.35 = 2.12$ volts; cop

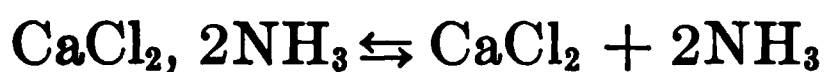
per sulfate requires $-0.33 + 1.9 = 1.57$ volt. These data have, however, strict value only for the concentration conventionally adopted, that is, gram-equivalent per liter, for we can create an electromotive force without any chemical reaction, by immersing two portions of a metal into a solution of one of its salts, provided the concentrations are not the same around both. The electric energy obtained in such a case is derived from the spontaneous diffusion of the ions displacing themselves in the liquid and re-establishing the uniformity of concentration. This work is feeble, and corresponds to an electromotive force of a few hundredths of a volt for a difference of concentration of 1 to 10, hence the preceding order remains qualitatively identical for very different concentrations, and coincides with the order of displacement of metals, that has been long known, and also with the heat-disengagement in the formation of oxids, the oxids being less and less stable, and the metals more and more readily reducible, in proportion as they are lower in the list. This is a natural corollary of the approximation recognized between the total heat and the available energy of many reactions.

INDICATIONS OF SOME REACTIONS THAT ARE NOT IN
ACCORD WITH THE PRINCIPLE OF
MAXIMUM WORK.

$$\text{Rule } \frac{Q}{T} = \text{constant.}$$

Consideration will now be given to a type of reactions very frequently observed with the an

hydrous metallic chlorids, and very extensively studied, because quantitative data are rather convenient to obtain. This is combination with ammonia, NH_3 . The action which resembles in several ways, the formation of saline hydrates, occurs spontaneously at low temperatures, with heat-disengagement. The compounds are called "ammoniates," and like the saline hydrates, are easily dissociated by heat and have reactions of equilibrium, thus



The question is: At what temperature does the tension of dissociation become equal to that of the atmosphere, by which the compound is wholly broken up? None of the considerations which have yet been presented affords a means of answering this question, but the answer is furnished by the following rule. The quotient of the total heat of the reaction by the absolute temperature desired is a constant equal to 0.032.

The suggestion of this rule goes back to some experiments by a physicist Trouton, who studied the absolute temperature of the boiling point of a liquid of which the heat of vaporization was known.

If the boiling point is not changed by molecular modifications, the quotient $Q \div T$, that is, the heat of vaporization divided by the boiling point is a constant. Now, the boiling of a liquid, or more exactly, the vaporization of a solid, resembles the dissociation of an ammoniate. The two phenomena

are physically analogous and by virtue of this analogy, first applied by Sainte-Claire Deville, should obey the same laws. Hence, the rule proposed by Trouton, being extended to the dissociation of a monovariant system by Le Chateliër, and further developed by Forcrand and Matignon has taken the following general form; "In all reversible phenomena, physical or chemical, in which a gaseous molecule passes to the solid state, the heat disengaged is proportional to the boiling point." To show how the rule can be expected *a priori*, it is only necessary to set side by side the expressions of the two forms of energy, chemical and calorific.

Chemical energy = mass \times affinity

Calorific energy = entropy \times temperature

Entropy is the factor of capacity of calorific energy, a factor not directly measurable, as a quantity of electricity, but quotient $Q \div T$, of two quantities measurable in an isothermic transformation Q , being the quantity of heat accompanying the transformation and T , the absolute temperature at which it accomplished.

By analogy with Faraday's law is it not reasonable to assume that in a state of reversible equilibrium, a given and constant quantity of entropy corresponds to the production of chemical masses mutually equivalent, in the same way as a constant quantity of electricity, the coulomb, corresponds to the liberation of the gram-equivalent of any

substance whatever? This confirms the rule $Q \div T$ as applicable to showing the relation of variation of entropy to the gram-molecule instead of to the gram-equivalent.

We will return to the first point of view, the analogy of the phenomena of dissociation and vaporization. When a molecule of an ammoniate takes the solid state by simple cooling, it becomes at first liquid at -32.5° , that is 240.5° , absolute, under atmospheric pressure, disengaging a heat of liquefaction, $L = 5.73$ cal. then it solidifies, disengaging a heat of solidification, $S = 1.95$ cal., measured indirectly by the difference between the heats of solution in water of 1 gram-molecule of liquid NH_3 and 1 gram-molecule of solid NH_3

$$\frac{Q}{T} = \frac{L + S}{T} = \frac{7.68}{240.5} = 0.032$$

When the molecule of ammoniate takes the solid form, by combination, the sum $L + S$ is increased from the heat of combination according the principle of initial and final state

$$Q' = L + S + C$$

If we know, for a series of ammoniates, on the one part the heat of formation, and on the other, the curve of tensions of dissociation, as a function of temperature, we calculate $\frac{Q'}{T'}$, being the quotient of the heat of formation by the absolute temperature

at which the tension of gaseous ammonia equals the pressure of the atmosphere.

	Q'	T'	$\frac{Q'}{T'}$
CaCl ₂ , 2NH ₃ dissociating into CaCl ₂ and 2NH ₃	14.03	453	0.0310
CuCl ₂ , 6NH ₃ dissociating into CuCl ₂ , 4NH ₃ and 2NH ₃	11.15	363	0.0307
ZnCl ₂ , 6NH ₃ dissociating into ZnCl ₂ , 4NH ₃ and 2NH ₃	11.0	332	0.0331
2AgCl, 3NH ₃ dissociating into 2AgCl..... and 3NH ₃	11.58	341	0.0340

Q' is the large calories for 1 gram-molecule of NH₃, fixed on the dry residue of the dissociation. The mean of twenty analogous instances of which the four just given were the most concordant is

$$\frac{Q'}{T'} = \frac{L + S + C}{T'} = 0.032 = \frac{L + S}{T} = \frac{Q}{T}$$

from which can be deduced, accessorially,

$$\frac{C}{T' - T} = 0.032$$

which confirms the inference from experiment, that stability grows with the increase of heat of formation of a series of analogous compounds.

The principle established by the study of the ammoniates, chosen on account of the ease of experimenting with them, may be applied to other substances. The primary equation

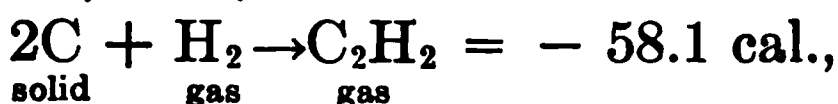
$$\frac{L + S}{T} = 0.032$$

permits us to estimate approximately the difference *between the intrinsic energy of a solid and its*

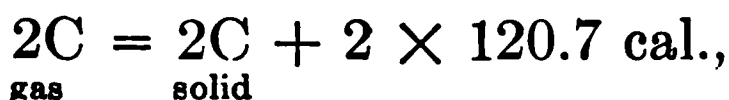
vapor at the boiling point. Assuming that carbon boils at 3500° , that is, 3773° absolute, then

$$L + S = 0.032 \times 3773 = 120.7 \text{ cal.}$$

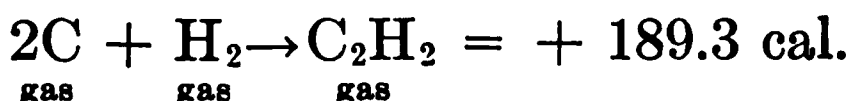
We can deduce from this that the formation of acetylene, which is endothermic, when solid carbon is the source, thus,



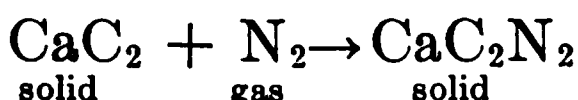
becomes powerfully exothermic at the boiling point of carbon



and the total



As an example of the application of the second ratio, $\frac{L + S + C}{T} = 0.032$, always limited to a monovariant system, we may take the reaction between nitrogen and calcium carbid. If these two will react with each other, it will be expected that the product will be calcium cyanid:



The heat of formation of calcium carbid being 13.15 cal. and that of solid calcium cyanid, 56.9 cal., the reaction, considered as reversible, will be



If this reaction could be realized it would evidently be favored by heating, but on condition of not exceeding the temperature at which the calcium cyanid will be dissociated with a tension

of nitrogen equal to the tension of the atmosphere. Now, according to the ratio $Q' \div T' = 0.032$, this limit will be

$$T = \frac{43.75}{0.032} = 1370^\circ \text{ absolute,}$$

say 1100°C .

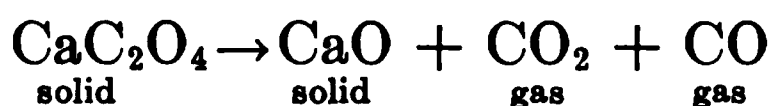
Therefore, below 100° , the fixation of nitrogen is possible, in fact, although it was long believed that no reaction would occur between nitrogen and calcium carbid, the two substances do combine about 900° , but the product is a compound of greater stability than calcium cyanid, being calcium cyanamid, CaCN_2 , now made on the large scale as a nitrogenous fertilizer.

Nernst's Formula

The ratio $\frac{Q}{T} = \text{constant}$, implies a negligible variation of the heat of reaction, Q , (except physical changes in the state of the constituents as in the case of carbon) which is less exact as the temperature is higher, the departure being greater in proportion as the dissociable substance is more stable.

	Q	$T = \frac{Q}{0.032}$	T observed	Departure
AgCO_3	20.06	627°	498°	129
PbCO_3	22.58	706°	575°	131
MnCO_3	23.5	741°	600°	141
CaCO_3	42.5	1329°	1176°	153
SrCO_3	55.77	1743°	1428°	315

It is true that it is possible to work by successive approximations, to calculate a primary temperature T , then knowing Q and T , to calculate by the ratio (see below) the heat Q_t , corresponding to the temperature T , and deduce from the ratio $\frac{Q_t}{T} = \text{const.}$ a new value T_1 more exact than T . The rule defaults when the dissociation of the solid gives rise to two gases, as is the case with calcium oxalate.



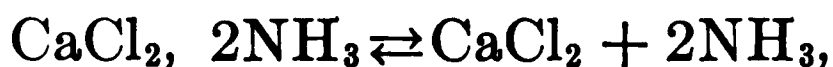
Experiment shows that it is necessary to replace the constant 0.032 by another value, 0.037.

Though much more complex, the rule given by Nernst, is preferable by reason of its general applicability:

$$(1) \log K = - \frac{Q}{4.571T} + Sn \, 1.75 \log T + SnC$$

This takes account at once of the number of molecules of the liberated gases and of the temperature, K being the constant of equilibrium at T ,^o Q the heat of the reaction under constant pressure, at ordinary temperatures, n the number of gaseous molecules, or the co-efficient of the gaseous terms of the reaction, C a constant proper to each gas and generally about 3, finally Sn and SnC , the difference between the two values of n and nC in respectively the one or other of the reactions.

In such a reaction as



there is a difference of two gaseous molecules between the first and second member of the equation,

$$S_n = 2 \quad \text{and} \quad S_n C = 6$$

The constant of equilibrium K , according to the reasoning followed apropos of the carbonates (p. 133), is

$$K = C_{NH_3}^2 C_{NH_4}$$

being the concentration, that is to say, the pressure of ammonia gas assumed to be equal to that of the atmosphere at the temperature T . From this, $K = 1$, and $\log K = 0$

$$\frac{Q}{4.571T} = 2 \times 1.75 \log T + 6$$

By replacing the second member T by 720, the absolute temperature at which the substance $\text{CaCl}_2, 2\text{NH}_3$ has a tension of dissociation equal to that of the atmospheric pressure, we find $\frac{Q}{T} = 0.073$, Q being expressed in large calories, so for a single molecule of ammonia, $\frac{Q}{T} = 0.0365$, a value very close to 0.032 given by direct experiment. On the whole, the ratio $\frac{Q}{T} = \text{constant}$, is a special case of Nernst's formula.

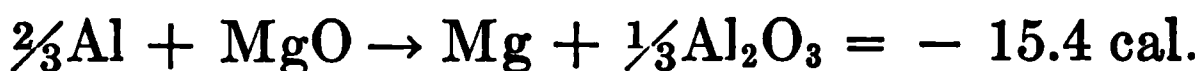
Volatility Rule.—Matignon has summed up qualitatively, in the following rule of volatility, the influence of the presence of the gaseous molecules,

that take part in the ratio (1) (p. 181) under the terms

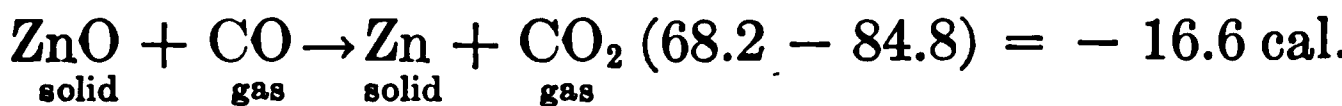
$$S_n 1.75 \log T + S_n C$$

Every system of non-volatile solid or liquid substances, capable, by a new arrangement of the constituent atoms, of producing a system containing volatile substances, should exhibit such a reaction at a suitable temperature. In fact, the form $\frac{Q}{4.571T}$, preponderating at low temperatures, diminishes as the temperature rises, and if the reaction can give rise to gaseous molecules and on the other hand, the heat of reaction, Q , is not too great, the last two terms of the equation will end by imposing their signs and $\log K$ will become positive.

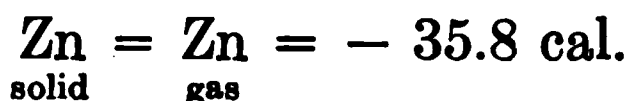
Thus, the reaction between aluminum and magnesium oxid, referred to the solid forms is endothermic



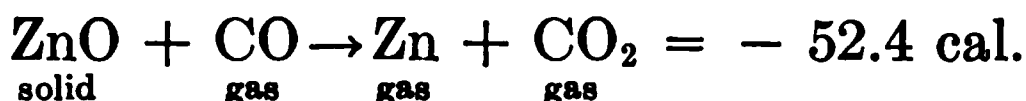
and will be more yet if we taken into account the heat of vaporization of magnesium. Nevertheless, it is a liberation of magnesium, for this is the only member of the system that is distinctly volatile at 1200°. Even if the initial system of an endothermic reaction contains gaseous molecules, the reaction is facilitated if the final state has a larger number of such molecules. This is the case with the endothermic reduction of zinc oxide by carbon monoxid



It is still more endothermic if we take into consideration the formation of zinc vapor which appears during the reaction.

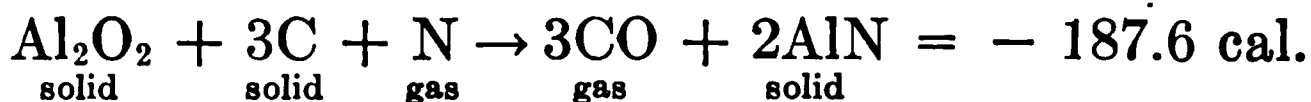


from which



In spite of the endothermic character of this reaction, carbon monoxid reduces zinc oxid readily, because there is coincidently an increase in the number of gaseous molecules.

The same condition occurs in the formation at a high temperature of aluminum nitrid,



a reaction very endothermic, but in which the first member shows a single gaseous molecule and the second three in all.

Thus, the prediction of reactions, which after exhausting the resources of the law of maximum work, has merely marked time, can be again hoped for by application of the principles and perfection of the rules that have just been set forth.

APPENDIX A

Structure of Crystals (note to page 21).—The regular forms of crystals follow two laws, those of constancy of angles and of parameters, which bear a curious analogy to the two laws of chemical combination, definite and multiple proportion, and which may be said in both cases to have their basis in discontinuity in the structure of matter. A crystal is an assemblage of molecules, or probably, groups of molecules, placed at the interlacings of a plexus in the form of a parallelopipedon, termed the plexus of Bravais. In addition to the fundamental typical form, the plexus is symmetric, in such a manner that a modification of the primary form determines a number of derived forms, the symmetries of which agree with that of the primary.

Now, geometry informs us that the elements of symmetry in a polyhedron are limited, and that parallelopipedons, classed according to the degrees of symmetry that they exhibit, will fall into seven principal types from which all natural crystal forms are derived, as follows: cubic, quadratic, orthorhombic, rhombohedric, hexagonal, monoclinic and triclinic. The abundance of symmetric forms decreases in the order of this enumeration.

The web or net-work theory of crystal forms, like the atomic theory, is not only explanatory of experiment, but expresses a physical principle somewhat crudely represented by the statement that the surface of a crystal shows under x -rays, diffraction phenomena comparable to those which are shown when ordinary light falls on a very fine mesh or grating.

It is no longer doubted that fluid crystals exist, possessing optical properties analogous to those of solids but not exhibiting rigid geometric forms, and it may be accepted that these crystals possess symmetric relations independent of any grating or web. Further information on these questions should be sought in special works on crystallography.

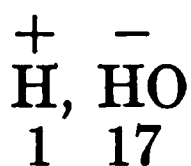
APPENDIX B

(Contributed by translator)

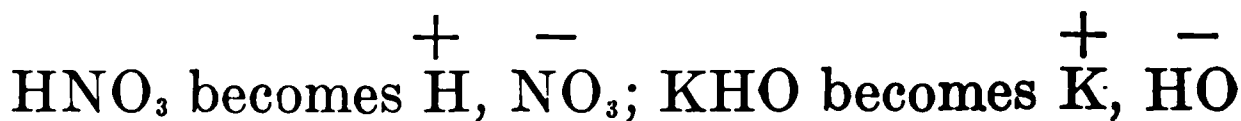
Hydrogen-ion Concentration.—As indicated in the paragraph on page 95, the acids and hydroxids differ very much as to degree of dissociation, even when compared under exactly the same conditions. So far as the well-marked members of the series are concerned, such as the stronger acids and alkalies, the degree of ionization does not affect the action of one upon the other. Thus, decinormal nitric acid (6.3 gm. in 1000 cc.) and decinormal acetic acid (6.0 gm. in 1000 cc.) are ionized in very different degrees, the former being nearly all in the form of ions, while of the latter only a small amount is dissociated, but notwithstanding this difference, if we titrate an equal volume of each with sodium hydroxid solution (the indicator and other conditions being the same), substantially the same readings will be obtained. This is because as fast as the ionized portions of the less ionized acid are used up by the alkali, other molecules of the acid become ionized to restore the ionization equilibrium, and this change takes place until all acid is neutralized.

The conditions, however, are very different when ionizable substances are in contact or reaction with a substance or surface that cannot neutralize them, as when acids or alkalies are in contact with living membranes. Here the degree of ionization affects in a great degree the activity of the substance, and it becomes important to have a method of determining the degree at any specific temperature or dilution. Water is always taken as the ionizing agent, although other liquids have some effect.

In expressing the extent of ionization of any substance, the self-ionizing action of water must be taken into account. The purest water so far obtained shows a proportion of ionization amounting to 18 grams in ten million liters. As the ionization is

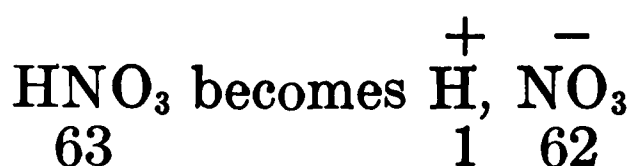


it is seen that in the purest water (which is the standard of neutrality) there is 1 gram of positively charged (acid) hydrogen, and 17 grams of negatively charged (alkaline) hydroxyl. The ionization of acids and alkalies follow the general rule.



If, therefore, the hydrogen ions in water fall below 1 grm. in ten million liters, it must be because hydroxyl ions have been introduced other than those by the self-ionization of the water, that is by *some molecule* containing ionizable hydroxyl. It

is possible, therefore, to indicate both acidity and alkalinity by the same notation, and this method is now pursued. Starting with a normal solution of a given acid, that is, a solution that contains 1 gram. of ionized hydrogen in a liter, the decreasing proportions, taken by tenths for simplicity, are indicated by numbers which are really the logarithms of the respective amounts of hydrogen ions, calculated in grams or fractions thereof. A general sign for the hydrogen-ion concentration has been adopted, being that suggested by Sörenson, P_H .¹ The application of the notation is best shown by an example. 63 gram. of nitric acid in 1 liter is a *normal* solution, and will contain, fully ionized, 1 gram. of H-ions. In this



system the common form of logarithms is used in which the basis is 10. The logarithm of 1 on this system is zero, therefore, the hydrogen-ion concentration of a normal solution of nitric acid is indicated by P_{H_0} , and all further dilutions by minus logarithms, but in the practical application of the

¹The symbol for hydrogen ion concentration is not uniformly written by the different authorities. Leeds and Northrup (Catalog 75) use a somewhat complicated form, which is the correct one, but Clark in his recently published work on "The Determination of Hydrogen Ions," uses pH , as does also the *Jour. Biol. Chem.* It is to be hoped that a uniform symbol of simple typographic character will be adopted. That of Clark is satisfactory. The tables here given were prepared prior to the publication of Clark's book.

system the minus sign is omitted, so that the scheme will be as follows:

Standard	Gram-molecule of hydrogen-ion per liter		Notation	Reaction
Normal.....	1.0	or 10^{-0}	P_{H_0}	acid
N 10.....	0.1	or 10^{-1}	P_{H_1}	acid
N 100.....	0.01	or 10^{-2}	P_{H_2}	acid
N 1,000.....	0.001	or 10^{-3}	P_{H_3}	acid
N 10,000.....	0.0001	or 10^{-4}	P_{H_4}	acid
N 100,000.....	0.00001	or 10^{-5}	P_{H_5}	acid
N 1,000,000.....	0.000001	or 10^{-6}	P_{H_6}	acid
N 10,000,000.....	0.0000001	or 10^{-7}	P_{H_7}	neutral

The last is the hydrogen-ion concentration of pure water: from this point the notation indicates alkalinity although still expressed as hydrogen-ion concentration. Attention is directed to the increase of the *hydroxyl-ion* concentration.

Gram-molecule of hydrogen ion	Gram-molecules of hydroxyl ion	Notation	Reaction
10^{-8}	0.000017	P_{H_8}	alkaline
10^{-9}	0.00017	P_{H_9}	alkaline
10^{-10}	0.0017	$P_{H_{10}}$	alkaline
10^{-11}	0.017	$P_{H_{11}}$	alkaline
10^{-12}	0.17	$P_{H_{12}}$	a'kaline
10^{-13}	1.7	$P_{H_{13}}$	a'kaline
10^{-14}	17.0	$P_{H_{14}}$	alkaline

The last solution is a normal alkaline solution. For example, a normal solution of sodium hydroxid is a solution of 40 grm. of NaHO in one liter. Its ionization factors will be, if fully ionized.



that is, 17 grams of hydroxyl in a liter.

By this notation it is possible to express accurately and concisely, any degree of acidity or alkalinity. Thus, PH_5 is an acid solution; PH_9 is alkaline. For an extended and comprehensive discussion of the subject, with references to the literature, see Stroup, *Am. J. Pharm.*, 1920, 92, 81.

INTERNATIONAL ATOMIC WEIGHTS

Jour. Amer. Chem. Soc., 1920, **42**, 1761.

Aluminum.....	Al	27.1	Mercury.....	Hg	200.6
Antimony.....	Sb	120.2	Molybdenum.....	Mo	96.0
Argon.....	A	39.9	Neodymium.....	Nd	144.3
Arsenic.....	As	74.96	Neon.....	Ne	20.2
Barium.....	Ba	137.37	Nickel.....	Ni	58.68
Bismuth.....	Bi	208.0	Niton.....	Nt	222.4
Boron.....	B	10.9	Nitrogen.....	N	14.008
Bromin.....	Br	79.92	Osmium.....	Os	190.9
Cadmium.....	Cd	112.40	Oxygen.....	O	16.00
Cæsium.....	Cs	132.81	Palladium.....	Pd	106.72
Calcium.....	Ca	40.07	Phosphorus.....	P	31.04
Carbon.....	C	12.005	Platinum.....	Pt	195.2
Cerium.....	Ce	140.25	Potassium.....	K	39.1
Chlorin.....	Cl	35.46	Praseodymium.....	Pr	140.9
Chromium.....	Cr	52.0	Radium.....	Ra	226.0
Cobalt.....	Co	58.97	Rhodium.....	Rh	102.9
Columbium.....	Cb	93.1	Rubidium.....	Rb	85.45
Copper.....	Cu	63.57	Ruthenium.....	Ru	101.7
Dysproprium.....	Dy	162.5	Samarium.....	Sa	150.4
Erbium.....	Er	167.7	Scandium.....	Sc	45.1
Europium.....	Eu	152.0	Selenium.....	Se	79.2
Fluorin.....	F	19.0	Silicon.....	Si	28.3
Gadolinium.....	Gd	157.3	Silver.....	Ag	107.88
Gallium.....	Ga	70.1	Sodium.....	Na	23.0
Germanium.....	Ge	72.5	Strontium.....	Sr	87.63
Glucinum.....	Gl	9.1	Sulfur.....	S	32.06
Gold.....	Au	197.2	Tantalum.....	Ta	181.5
Helium.....	He	4.0	Tellurium.....	Te	127.5
Holmium.....	Ho	163.5	Terbium.....	Tb	159.2
Hydrogen.....	H	1.008	Thallium.....	Tl	204.0
Indium.....	In	114.8	Thorium.....	Th	232.15
Iodin.....	I	126.92	Thulium.....	Tm	168.5
Iridium.....	Ir	193.1	Tin.....	Sn	118.7
Iron.....	Fe	55.84	Tungsten.....	W	184.0
Krypton.....	Kr	82.92	Uranium.....	U	238.2
Lanthanum.....	La	139.0	Vanadium.....	V	51.0
Lead.....	Pb	207.20	Xenon.....	Xe	130.2
Lithium.....	Li	6.94	Ytterbium.....	Yb	173.5
Lutecium.....	Lu	175.0	Yttrium.....	Yt	89.33
Magnesium.....	Mg	24.32	Zinc.....	Zn	65.37
Manganese.....	Mn	54.93	Zirconium.....	Zr	90.6

INDEX

- Actinium, 57
- Affinity, chemical, 119
- Alpha rays, 51, 59, 83
- Anomalies, cryoscopic, 85
 - molecular, 83
- Arrhenius' theory, 86
- Atom, 9, 14, 15
- Atomic heats, 19
 - nucleus, 69
 - number, 64
 - structure, 64, 68
 - theory, 9
 - weights, 11, 57, 192
- Avogadro's constant, 29
 - theory, 12
- Avidity of acids, 94

- Benoist's method, 24
- Berthelot's law, 167
- Beta rays, 51, 59
- Boiling point determinations, 78
- Bomb-calorimeter, 158
- Boyle's law, 12

- Catalysis, 150
- Catalyst, 150
- Chemical affinity, 119
 - proportions, 6
- Combustion, 2, 161
- Conservation of energy, 4
 - matter, 4

- Cryoscopy, 72, 91
 - anomalies of, 85
- Crystals, structure of, 185

- Dalton's law, 7
 - hypothesis, 9
- Definite proportions, 6, 7
- Dissociation, 83, 90, 133, 175
- Dulong and Petit's law, 18

- Ebullioscopy, 78
- Electrochemical laws, 38
- Electrolytes, 85
- Electrolytic dissociation, 85
- Electromotive force, 176
 - tensions, 173
- Electron, 64, 68
- Elements, 1, 32
 - classification, 34
 - spectra, 43
 - table of, 192
- Endothermic compounds, 164
 - reactions, 163, 179, 183
- Energy, available, 168
 - chemical, 5, 171
 - conservation of, 45
 - electric, 171
- Enzym, 151
- Equilibrium, chemical, 126
 - displacement of, 144
 - homogeneous, 126
 - influences on, 145, 147

- Equilibrium, non-homogeneous, 132
 Eutectic point, 110
 Exothermic reactions, 163, 179, 183
 Fajans and Soddy's laws, 60
 Farad, 40
 Faraday, 40
 Faraday's laws, 38
 Final state, 155
 Forcrand and Matignon's law, 176
 Freezing point apparatus, 76
 depression, 72
 determination, 72
 Fusibility, 109
 Gamma rays, 51
 Gases, molecules of, 12
 Gay Lussac's law, 12
 Gibbs' phase rule, 139
 Gram-molecule, 30
 equivalent, 94
 Graphic formula, 37
 Heat of combination, 158
 Helium, 59
 Hydrates in solution, 105
 multiple, 135
 Hydrogen ion, 187
 Hydrolysis, 96
 Initial state, 155
 Inoculation of solutions, 101
 Invariant systems, 140
 Ionization, 86
 Ions, 87
 influence on reactions, 92
Isomorphism, 21, 60, 116
Isotones, 61, 64
 K-rays, 45, 65, 66
 L-rays, 45, 65, 66
 Labile solutions, 101
 Landolts' experiment, 4
 Langevin's experiments, 33
 Lavoisier's experiment, 2
 law, 3, 9
 Mariotte's law, 12
 Mass actions, law of, 126
 Matter and energy, 4
 conservation of, 4
 Maximum work, law of, 166
 Mendeleeff's table, 35, 40, 42
 Metastable solutions, 101
 Mier's rules, 103
 Mitscherlich's law, 21
 Molecular weights, 12
 Molecules, 14, 15
 monatomic, 17
 polyatomic, 17
 tetratomic, 17
 weights of, 12
 Multiple proportions, 7
 Nernst's formula, 180
 Newland's table, 35
 Niton, 56
 Octaves, law of, 35
 Osmotic pressure, 79
 Phases, bivariant, 143
 invariant, 140
 monovariant, 142
 Phase rule, 138
 Periodic system, 40, 59, 62
 Pneumatic chemistry, 1
 Pressure, influence of, 145
 Proportion, laws of, 6

- Proportion, multiple, 7
 - volume, 7
 - weight, 6
- Proust's law, 6
- Prout's hypothesis, 32
- Pseudo-equilibrium, 147
- Radioactive lead, 64
- Radioactivity, 48
 - detection of, 50
 - periodic table 59, 62
 - transformations, 52, 53
- Radium, 51
 - emanation, 52, 55
- Raoult's laws, 72
- Reactions, heat of, 156
 - monomolecular, 121
 - polymolecular, 124
 - speed of, 120, 148
- Ruelle's thermometer, 77
- Rydberg's formula, 47
- Semipermeable membrane, 8
- Series spectra, 47
- Solubility, 98
 - curves, 101
 - product, 136
- Solutions, concentrated, 98
 - dilute, 72
 - hydrates in, 105
 - labile, 101
- Solutions, metastable, 101
 - properties of, 71
 - saturated, 98
 - solid, 107
 - supersaturated, 98
 - theories of, 71
- Spectra, high frequency, 64
 - series, 47
- Spectrograph, 44
- Spectrum analysis, 43
- Structural formula, 37
- Supersaturation, 100
- Supersolubility, 98
- Symbols, table of, 192
- Telluric screw, 35
- Tensions, electromotive, 173
- Thermochemistry, 119, 154
- Tungsten spectrum, 45, 65
- Ultimate rays, 47
- Valency, 36
- Volume proportion, 7
- Weight proportion, 6
- x*-ray, characteristic, 64
 - secondary, 64
 - transparency, 24









NYPL RESEARCH LIBRARIES



3 3433 06260471 9

74
BRARY



Astorn Collection.
Presented in 1884.



BIBLIOTHÈQUE
DES MERVEILLES

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION
DE M. ÉDOUARD CHARTON

LES
FORCES PHYSIQUES

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

BIBLIOTHÈQUE DES MERVEILLES

LES
FORCES PHYSIQUES

PAR

ACHILLE CAZIN

PROFESSEUR DE PHYSIQUE AU LYCÉE BONAPARTE

OUVRAGE ILLUSTRÉ DE 58 VIGNETTES

PAR A. JANANDIER

PARIS.

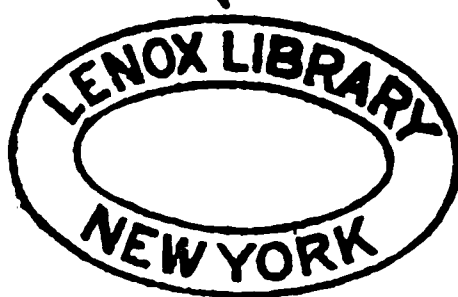
LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^o.

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, N^o 71

—
1869

Droits de propriété et de traduction réservés

1.175.0



NEW YORK
1885
V. 100

INTRODUCTION

Un des plus nobles désirs de l'homme est celui de connaître les lois qui régissent l'univers, et ceux qui ont contribué à jeter quelque lumière sur ses mystérieuses harmonies ont toujours été entourés d'admiration; ils sont souvent apparus comme des êtres privilégiés, portant avec eux le flambeau divin, et à travers les siècles les générations contemplent leur œuvre indélébile et les placent au premier rang parmi les gloires de l'humanité. Jadis on les appelait *philosophes*, *amis de la sagesse*. Leurs spéculations embrassaient toutes les sciences. Pour eux le monde moral et le monde matériel étaient inséparables, et ils sondaient les mystères de l'âme aussi bien que ceux de la matière. L'accroissement rapide des connaissances humaines eut pour conséquence une subdivision dans la science, et un jour il fut impossible à l'esprit le plus vaste d'embrasser à la fois toutes les questions qu'avait fait naître successivement la contemplation de l'univers. Après les philosophes vinrent les savants, adonnés à des recherches spéciales, et aujourd'hui les principales branches de nos con-

naissances sont la philosophie proprement dite, traitant les questions de l'ordre moral et recherchant les principes essentiels des choses; les sciences physiques et mathématiques, consacrées aux lois du monde matériel et au développement des principes rationnels qui peuvent nous guider dans l'étude de la nature; les sciences naturelles, dont le rôle le plus important est de nous faire connaître les phénomènes qui se passent dans les êtres vivants.

Quelle que soit l'étude à laquelle se livre l'esprit humain, il y a certaines règles générales qu'il doit suivre, pour ne pas tomber dans de fâcheuses confusions. Lorsque ces règles ont été suivies, les recherches partielles peuvent être l'objet d'une synthèse, et les problèmes les plus élevés peuvent trouver dans cette synthèse les données nécessaires à leur solution.

Je me propose dans ce petit ouvrage d'initier les personnes qui, sans avoir les connaissances scientifiques approfondies, ont reçu une certaine culture intellectuelle, à quelques-unes des synthèses les plus remarquables auxquelles a conduit le progrès de la physique dans ces dernières années. L'ouvrage est consacré à la physique seulement, et, avant d'entrer dans mon sujet, je dois appeler l'attention du lecteur sur une règle essentielle qui doit être suivie dans l'étude de cette science.

En physique, on observe toutes les circonstances qui accompagnent un phénomène naturel; on mesure toutes les quantités accessibles à l'observation; on cherche une relation entre ces quantités, et cette relation s'appelle *la loi du phénomène*! Lorsque le phénomène est trop complexe, et qu'il semble impossible d'énoncer une loi unique, on modifie le phénomène à l'aide d'artifices; on fait alors une expérience. Certaines circonstances, qui

paraissent accessoires, sont rendues négligeables par la disposition de l'expérience, et l'on s'attache à observer celles qui prédominent. On obtient ainsi une loi approximative. Puis, le raisonnement aidant, on peut chercher ensuite l'influence des petites circonstances d'abord négligées; on voit dans quel sens elles altèrent la loi, et souvent on découvre la loi limite vers laquelle tend la loi observée, quand les circonstances accessoires deviennent de plus en plus négligeables. Une telle loi sert alors de principe fondamental; on la regarde comme l'expression provisoire d'une vérité physique : je dis provisoire, parce qu'il peut arriver qu'une observation mieux faite, ou l'observation d'un nouveau phénomène jusqu'alors inaperçu, vienne modifier les conclusions admises jusqu'alors.

Dans cette recherche, on ne doit apporter aucune idée préconçue, et il faut multiplier le même genre d'observations un grand nombre de fois. En prenant la moyenne de tous les résultats obtenus, on se met à l'abri des erreurs de mesure, qui sont dues inévitablement à l'imperfection de nos organes et à celle des instruments qu'on imagine pour leur venir en aide.

La physique rassemble toutes les lois expérimentales connues; elle les compare entre elles, et fait sortir de cette comparaison des lois plus générales. Elle n'a pas pour objet de trouver les causes intimes des phénomènes, de scruter la matière, pour en découvrir la nature; elle étudie l'attraction mutuelle des corps, la chaleur, la lumière, l'électricité, sans pénétrer le mystère de leur essence, laissant cette recherche à l'une des branches de la philosophie qu'on appelle *métaphysique*.

Les problèmes tels que ceux-ci : Qu'est-ce que la matière? Est-elle finie ou infinie? Y a-t-il dans l'espace des

portions vides et des portions pleines de matière ? ne sont nullement du domaine de la physique. Elle fournit les données qu'on peut utiliser pour répondre à ces questions ; mais ces données sont insuffisantes, et elles doivent être réunies à celles que nous fournissent les autres sciences pour concourir à la résolution du problème. C'est, sans doute, parce que cette règle n'a pas été suivie, que certains savants sont tombés à diverses époques dans les plus étranges erreurs, et que de nos jours encore la vieille lutte des matérialistes et des spiritualistes semble renaître. La physique est bien innocente de toutes ces discordes, et je fais des vœux pour que le petit ouvrage que j'offre au public contribue à rendre à cette science, aux yeux de tous, son véritable caractère.

LES FORCES PHYSIQUES

CHAPITRE PREMIER

LES CORPS ET LES FORCES

I Les trois états des corps Les molécules

Nous appelons *corps* des portions de l'étendue que nous pouvons voir et toucher. Leur présence nous est d'abord révélée par toutes les sensations qu'ils produisent en nous, puis à mesure que notre éducation se fait, nous n'avons plus besoin du concours de toutes nos sensations, et souvent une seule suffit pour que nous reconnaissons la présence d'un corps en un lieu déterminé.

Nous étendons la main et nous éprouvons une résistance qui l'arrête ; en même temps, le toucher nous révèle certaines particularités, telles que la

dureté, la continuité, la chaleur, la froideur ; nous concluons de là la présence d'un corps *solide*. Si le toucher est différemment affecté, si l'obstacle a une mobilité particulière, nous disons que le corps est *liquide*. Pendant longtemps l'homme n'a pas connu d'autres corps, parce que son éducation était incomplète. Puis, une observation plus attentive lui a appris à distinguer les corps *gazeux*.

Si nous étions habitués à vivre dans l'eau, le toucher suffirait pour nous révéler l'existence des gaz. Car dès que notre main sortirait de l'eau, nous éprouverions une sensation que nous attribuerions à un corps infiniment plus subtil que l'eau, capable d'être chaud ou froid, d'avoir un goût, une odeur. Il suffirait pour cela que notre main entrât dans l'atmosphère, chargée par exemple d'ammoniaque.

Plus tard, l'homme a reconnu qu'un même corps solide peut devenir liquide et gazeux. Le volume de gaz qu'un corps solide ou liquide peut produire est beaucoup plus grand que celui de ce corps. On est ainsi conduit à regarder les corps comme des assemblages de particules semblables dans le même corps, et qui peuvent se rapprocher ou s'éloigner les unes des autres. On appelle *molécules* ces subdivisions des corps, et, bien qu'il soit impossible de les voir isolément, même en aidant la vue des instruments les plus délicats, on ne peut douter de leur existence, parce qu'on arrive à la même conception en comparant entre elles toutes les observations.

On ne peut pas dire que la molécule soit démontrée avec une certitude absolue. Mais aucune des connaissances que nous acquérons en faisant usage de nos sens ne présente cette certitude, et c'est une règle essentielle en physique qu'une conception née dans notre esprit, d'après certaines données expérimentales, doit être acceptée, si elle n'est en désaccord avec aucun fait connu. C'est dans ce sens que nous devons entendre l'expression : *vérité physique*.

II Impénétrabilité des corps. — Porosité — Le vide barométrique. —
La résistance magnétique.

Les corps ont des caractères communs que les observations les plus simples nous font connaître.

Deux corps ne peuvent occuper la même portion de l'étendue. Si certains faits semblent contraires à cette assertion, c'est qu'on ne les a pas observés avec assez de soin, et des expériences convenables lèvent bientôt tous les doutes.

Ainsi, vous posez un morceau de sucre sur une goutte d'eau, celle-ci disparaît rapidement ; l'aspect du sucre change, et vous dites que le sucre a absorbé l'eau. Il ne serait pas exact de dire que le sucre et l'eau occupent la même place. Le sucre est un assemblage de petites parties de forme prismatique, enchevêtrées les unes dans les autres, et ne formant pas un tout continu. Il y a des inter-

stices entre ces parties, de sorte que le volume réel du morceau est plus petit que son volume apparent : l'eau s'est introduite dans ces interstices. Vous pouvez diminuer l'étendue des interstices par la compression, et la quantité d'eau qui pourra l'imbiber sera moindre qu'auparavant. Vous pouvez faire fondre ce sucre en le chauffant ; il deviendra le sucre d'orge, et son volume apparent sera encore plus petit ; cette fois, il ne pourra plus s'imbiber d'eau.

Un grand nombre de corps présentent de semblables interstices ; on les appelle *pores*, et les pénétrations que l'on croit souvent observer ne sont qu'apparentes. On admet donc l'*impénétrabilité* des corps.

Ce caractère nous conduit à ne pas confondre avec les corps certaines portions de l'étendue qui affectent nos sens. L'ombre que le soleil projette derrière un corps est une portion d'étendue qui affecte notre vue d'une manière spéciale ; mais elle n'est pas impénétrable, et par suite elle n'est pas un corps.

Voici un autre exemple d'un espace qui offre le même caractère. Il nous est fourni par la célèbre expérience de Torricelli qui a conduit à l'invention du baromètre.

On prend un tube de verre d'un mètre environ de longueur, ouvert par un bout, fermé par l'autre ; on le remplit de mercure, et on le fait chauffer *pour chasser* l'air adhérent au verre et au mercure.

Quand le tube est refroidi, on le ferme avec le doigt, et on le renverse sur une cuve de mercure. Dès qu'on retire le doigt, la colonne de mercure



Fig. 1 Expérience de Torricelli

descend dans le tube et s'établit à une hauteur de 76 centimètres environ (fig. 1).

Dans quel état se trouve la portion du tube située au-dessus du mercure ?

Lorsqu'on incline le tube, l'étendue de cette portion diminue; elle finit par disparaître, et on entend au même instant le choc du mercure contre le sommet du tube. Lorsqu'on redresse le tube, la portion vide de mercure reparait, et le niveau se rétablit au même point que précédemment. Cette portion, qu'on appelle *le vide barométrique*, affecte notre vue comme le fait un corps gazeux, mais elle est pénétrable; aussi ne faut-il pas la regarder comme un corps. Si la plus petite bulle d'air était restée dans le tube, au sommet de la colonne mercurielle, elle ne disparaîtrait pas après l'inclinaison du tube; elle ne pourrait pas être pénétrée par le mercure. Aussi, bien qu'elle nous offre la même transparence que le vide barométrique, nous la classons parmi les corps.

Les phénomènes qu'on étudie en chimie nous offrent un grand nombre d'exemples de pénétration apparente. Mais, étant déjà habitués à concevoir les molécules, nous nous figurons aisément leur passage entre les interstices excessivement petits des corps, bien que ces interstices soient invisibles et qu'ils soient disposés tout autrement que les pores. Nous verrons plus tard que les interstices moléculaires diffèrent considérablement des pores par leur régularité et leur configuration, qui est particulière à chaque sorte de corps.

Je citerai encore un exemple de pénétrabilité. Approchez la main des extrémités d'un fort aimant : vous n'éprouverez aucune sensation particulière.

Mais tenez à la main un second aimant, et cherchez à l'approcher du premier, en mettant en regard les extrémités qui sont désignées par les mêmes lettres (fig. 2). Vous éprouverez une résistance comme si un corps visqueux était interposé entre les deux aimants. En conclurez-vous qu'un pareil corps existe? Non, parce que vous pouvez introduire entre les deux aimants des corps quelconques, à l'exclu-

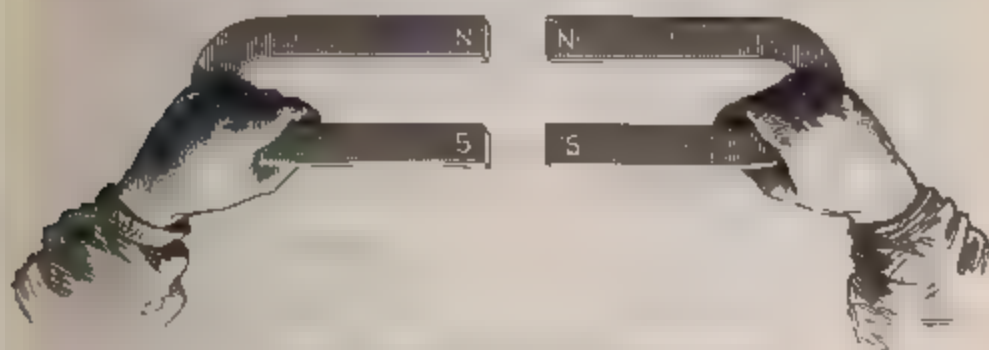


Fig. 2. — Répulsion de deux aimants.

sion du fer, sans vous apercevoir du moindre changement dans la résistance.

Il ne faut pas attribuer à l'air l'effet observé; car, bien que l'expérience se fasse dans l'air, pour plus de commodité, on pourrait en répéter une semblable avec un appareil dans lequel on aurait fait le vide barométrique entre les deux aimants. L'espace qui est le lieu de la *résistance magnétique* n'est donc pas impénétrable; ce n'est pas un corps.

III. Mobilité. — Inertie. — Force.

Les corps sont susceptibles de changer de position dans l'espace. La *mobilité* est un de leurs caractères, qui nous est révélé par l'observation. Les uns peuvent exécuter des mouvements indépendants de ceux des corps voisins ; ce sont les êtres vivants. Nous possédons en nous-mêmes cette faculté et nous la reconnaissons dans les animaux. Les autres corps sont privés de cette faculté et semblent avoir entre eux certaines relations mutuelles ; quand nous voyons l'un d'eux se déplacer, nous trouvons, après une éducation suffisante, qu'un autre éprouve un déplacement corrélatif. Nous ne reconnaissons plus dans ces corps la faculté de se mouvoir d'eux-mêmes.

Après avoir analysé toutes les observations, nous les résumons en distinguant les êtres vivants et les corps bruts, et nous formulons une de leurs différences fondamentales en disant que *les corps bruts sont inertes, ne pouvant se déplacer d'eux-mêmes et ne pouvant rentrer d'eux-mêmes au repos.*

Nous ajouterons donc l'*inertie* aux caractères précédents pour déterminer ce que nous entendons par un *corps*.

De ce qu'un corps en repos ne peut entrer de lui-même en mouvement, nous concluons que la cause du mouvement est extérieure à ce corps, et nous appelons *force* cette cause.

C'est dans ce sens très-général qu'on prend le mot force en physique, et la comparaison des phénomènes nous conduit ensuite à distinguer diverses espèces de forces, en ajoutant au mot force une épithète qui la qualifie. C'est ainsi que nous disons la force gravifique (pesanteur et attraction universelle), la force électrique, la force calorique, etc. Nous indiquons par cette classification que plusieurs phénomènes sont produits par le mouvement des corps ou de leurs molécules, sous l'influence d'une même cause, et, en réalité, nous ne faisons guère qu'une classification des phénomènes eux-mêmes.

Quelle est l'essence même de la force? La réponse à cette question n'est pas du domaine de la physique. Pour la résoudre, il ne suffit pas de s'appuyer sur les faits observés dans les corps seulement. La connaissance de ces faits est certainement indispensable, mais nous devons y joindre la connaissance de tout ce que l'intelligence humaine a découvert dans l'ordre moral. La force, en effet, joue un rôle important dans les êtres vivants. Nous la trouvons sans cesse en rapport avec la vie, avec la matière, et on est obligé de reconnaître que sa recherche est liée aux plus hautes questions de la philosophie.

Nous chercherons, dans les chapitres suivants, à classer les forces, à donner leurs caractères distinctifs et à lier par elles les phénomènes physiques. Nous pourrons examiner ensuite quelles don-

nées la physique fournit à la philosophie. Les erreurs qui ont été souvent commises dans l'interprétation des phénomènes nous apparaîtront aisément, et nous serons préparés, je l'espère, à entreprendre la lecture d'ouvrages spéciaux, où ces questions sont plus approfondies.

Je ne sais si je me fais illusion sur la phase intellectuelle que nous traversons aujourd'hui ; mais il me semble que les ouvrages modernes, tels que ceux de M. Hirn, dans lesquels j'ai puisé l'idée de ce petit livre, attestent hautement que le goût des spéculations de la pensée n'est pas altéré par les tendances positives que beaucoup de personnes voient avec terreur envahir notre société. Nous devons sans doute à la nécessité des études spéciales, conséquence de l'incroyable développement des connaissances humaines, les écarts d'imagination qui sont le résultat d'une culture superficielle des sciences, et qui passent trop facilement pour des vérités aux yeux de quelques-uns. Il appartient aux savants dont les vues sont plus étendues, d'apporter le remède en vulgarisant le plus possible les vérités scientifiques, en les rendant accessibles à tous ceux qui ont reçu quelque instruction. Les clameurs qui viennent quelquefois troubler le calme de l'étude ne peuvent qu'exciter la diffusion des sciences, et de cette diffusion doit résulter l'union de toutes les pensées qui ennoblissent l'humanité.

CHAPITRE II

L'ATTRACTION UNIVERSELLE

I Les lois de Galilée et de Képler.

Le jour d'un des plus grands triomphes de l'esprit humain fut celui où il découvrit que la même force fait tomber une pierre sur la terre et graviter les corps célestes. C'est la comparaison des lois de la chute des corps terrestres et de celles du mouvement des astres qui a conduit Newton à cette loi admirable, et l'on conçoit avec quelle passion ses défenseurs luttent aujourd'hui, pour lui conserver intacte toute sa gloire, en présence de documents qui attribuent à notre célèbre Pascal la découverte de l'attraction universelle. Ce procès, dont on ne saurait prévoir l'issue, sera un des plus célèbres dans les annales de la science, et son importance est en raison de celle de la découverte.

Vers l'année 1590, Galilée trouvait à Pise la loi de

cesser tout à coup, notre satellite se précipiterait vers nous en parcourant $1^{\text{mm}},36$ dans la première seconde de chute. Or, imaginez une pierre élevée à une hauteur égale à la distance de la lune à la terre, et abandonnée à la pesanteur ; elle parcourrait justement $1^{\text{mm}},36$ dans la première seconde. Evidemment la cause de la chute des corps terrestres et celle de la gravitation de la lune autour de la terre sont les mêmes.

On exprime simplement un fait observé, quand on dit que la terre attire les corps. Le mot attraction indique un genre particulier de phénomène, sans qu'il implique aucune notion de sa cause intime. Nous disons semblablement qu'il y a attraction entre la lune et la terre ; puis, comme la gravitation de la terre et des planètes autour du soleil suit la même loi, nous disons qu'il y a attraction entre le soleil et ces corps.

On est ainsi conduit à une loi générale, applicable à tous les corps de l'univers, et établissant une harmonie entre leurs mouvements. C'est cette loi de *la gravitation universelle* qui immortalisera le nom de Newton. Essayons d'en saisir le sens le plus général.

Lorsqu'un corps est tiré du repos, le mouvement qu'il prend est plus ou moins rapide. Si le corps parcourt toujours le même espace en une seconde, le mouvement est uniforme ; si l'espace parcouru est de plus en plus grand, le mouvement est accéléré ; si cet espace est de plus en plus petit, le mou-

vement est retardé. Supposons que le mouvement s'opère suivant une ligne droite. Dans le premier cas, le mouvement ne subissant aucune modification, le corps obéit seulement à la loi d'inertie, et nous n'avons à nous occuper d'aucune force extérieure qui le sollicite. Dans le second cas, il y a une *force accélératrice*, ou *puissance* ; dans le troisième, il y a une *force retardatrice* ou *résistance*. En employant ces mots, nous cédon à notre bon sens qui se refuse à admettre qu'un effet puisse exister sans cause.

Nous pouvons mesurer la grandeur de l'effet, et évidemment le nombre qui mesurera cet effet représentera très-bien dans notre esprit la grandeur de la puissance ou de la résistance. C'est à l'aide de deux quantités que ce nombre est obtenu : l'une est la *masse* du corps, l'autre est la *vitesse*.

L'intelligence de ces mots est d'une telle importance que je prie le lecteur de suivre courageusement l'explication que je vais en donner, sans en redouter les difficultés.

Quel est le sens du mot *masse* d'un corps ?

Il est évident que la réunion de deux corps identiques A, A constitue un corps unique B dont la masse est double de celle de chacun d'eux ; si celle de A est 1, celle de B sera 2. Supposons que le corps B de masse 2 soit réduit à un volume 2 fois moindre : il est évident que sa masse n'aura pas changé ; il constituera un nouveau corps C de même volume que le corps A, mais de masse double.

Nous concevons maintenant qu'un corps quelconque ait une masse, dépendant de son volume et du degré de condensation de ses molécules, et que cette masse puisse se représenter par un nombre, quand on aura pris pour unité la masse d'un corps déterminé, et qu'on aura trouvé le rapport de ces deux masses.

Quel est le sens du mot *vitesse* ?

Quand un corps se meut uniformément, sa vitesse est le chemin qu'il parcourt dans une unité de temps. Quand le mouvement n'est pas uniforme, on peut imaginer qu'à un instant donné le corps cesse d'être soumis à la force extérieure qui l'empêchait de se mouvoir uniformément, et alors, en vertu de l'inertie, le corps continuera à se mouvoir en ligne droite, uniformément. La vitesse de ce mouvement idéal est justement ce qu'on appelle la *vitesse* du corps à l'instant considéré ! Cette vitesse s'accroît lorsque le corps est sollicité par une puissance ; elle décroît lorsque le corps surmonte une résistance.

A l'aide de ces notions très-simples, il est aisé de comprendre la loi de la gravitation.

Une sphère A de masse 2, et une autre sphère B, de masse 3 par exemple, se meuvent l'une vers l'autre, suivant la droite qui joint leurs centres. Si la cause de leur mouvement est la gravitation, ou attraction newtonienne, la vitesse du corps A s'accroîtra pendant un instant très-court d'une quantité que je représenterai par 3 ; alors celle

du corps B se sera accrue pendant le même temps d'une quantité représentée par 2.

Tel est l'effet de la gravitation, qu'on peut appeler la *loi des masses*.

On voit que, pour nos deux sphères, le produit de la masse par l'accroissement de la vitesse est le même nombre 6 ; ce nombre mesure l'effet de l'attraction, et par conséquent l'intensité de la force qui produit le mouvement.

Quand nous considérons la sphère A, nous attribuons son mouvement à l'action de la sphère B, et *vice versa*, nous attribuons le mouvement de cette dernière à la réaction de la sphère A. Newton a appelé cette conséquence du raisonnement, le *principe de l'action et de la réaction*. En réalité, il est l'expression d'une vérité physique.

A mesure que les deux sphères se rapprochent l'une de l'autre, l'accroissement que subit la vitesse de chacune d'elles dans le même instant très-court, devient de plus en plus grand. Quand la distance des sphères est devenue 2, 3, 4 fois plus petite, cet accroissement de vitesse est pour chaque sphère 4, 9, 16 fois plus grande. Ces rapports numériques établissent la *loi des distances*.

En généralisant les considérations précédentes, on est convenu, en mécanique, en astronomie, en physique, d'appeler *force* le nombre qu'on obtient en multipliant la masse d'un corps par l'accroissement de la vitesse dans un temps infiniment petit, et divisant le produit par la valeur de ce temps.

Nous ne pouvons entrer ici dans aucun détail sur ce calcul ; il nous suffit de savoir que la force ainsi définie est une expression mathématique, imaginée pour faciliter l'intelligence de certains phénomènes, tels que les mouvements des corps célestes.

Et, en effet, complétant la notion de la force de gravitation, Newton démontre que les lois de Képler sont des conséquences rationnelles d'une impulsion originelle et de la formule mathématique suivante : la force de gravitation qui est relative à deux sphères quelconques est *proportionnelle à leurs masses et inversement proportionnelle au carré de la distance de leurs centres*. Une masse 2 attirant une masse 3 à la distance 1, la force pourra se représenter par 6 ; mais si la distance devient $\frac{1}{2}$, la force sera 4 fois plus grande, etc.

Cette formule renferme la loi des accroissements de vitesse que nous indiquions plus haut. Elle est donc, comme le principe de *l'action* et de *la réaction*, l'expression d'une vérité physique.

Voilà, en quelques mots, le sens de la grande découverte de Newton ; elle est une magnifique synthèse, résumant toutes les observations astronomiques accumulées pendant plusieurs siècles.

Newton n'a point cherché quelle était la cause intime de l'attraction, quelle était l'essence de la force qui la produisait ; il est resté mathématicien, et par suite son œuvre, dégagée de toute obscurité métaphysique, est impérissable. Elle n'est en oppo-

sition avec aucune doctrine philosophique, et elle a satisfait si complètement l'esprit humain, que depuis Newton les astronomes ne cherchent guère à remonter plus haut dans l'échelle des causes, à pénétrer le lien mystérieux qui unit ainsi deux corps quelconques de l'univers. On n'a pas tenté de se figurer ce lien ; on n'a pas inventé de fluides capables d'entraîner dans leurs mouvements les corps l'un vers l'autre, ou si des théories de ce genre ont été tentées, elles sont restées isolées et sont tombées dans l'oubli. Nous verrons qu'il n'en a pas été de même des autres forces.

III. Comment on pèse les corps célestes.

Pour qu'une loi physique soit acceptable, il faut que toutes ses conséquences soient vérifiées par l'expérience. La loi de Newton conduit à une conséquence assez simple pour qu'on puisse en essayer la vérification. Deux corps terrestres, soustraits par quelque artifice à l'action de la pesanteur, doivent se précipiter l'un sur l'autre, d'autant plus vivement qu'ils sont plus massifs et plus voisins. Cette expérience, conçue par John Michell, en Angleterre, a été faite en 1798 par Cavendish. On ne peut soustraire un corps à l'action de la pesanteur, mais on peut le disposer de manière que la pesanteur ne lui imprime aucun mouvement.

Deux balles de plomb, pesant chacune 729 gram-

mes, sont adaptées aux extrémités d'un levier horizontal, suspendu par son centre à l'aide d'un fil très-fin (fig. 3).

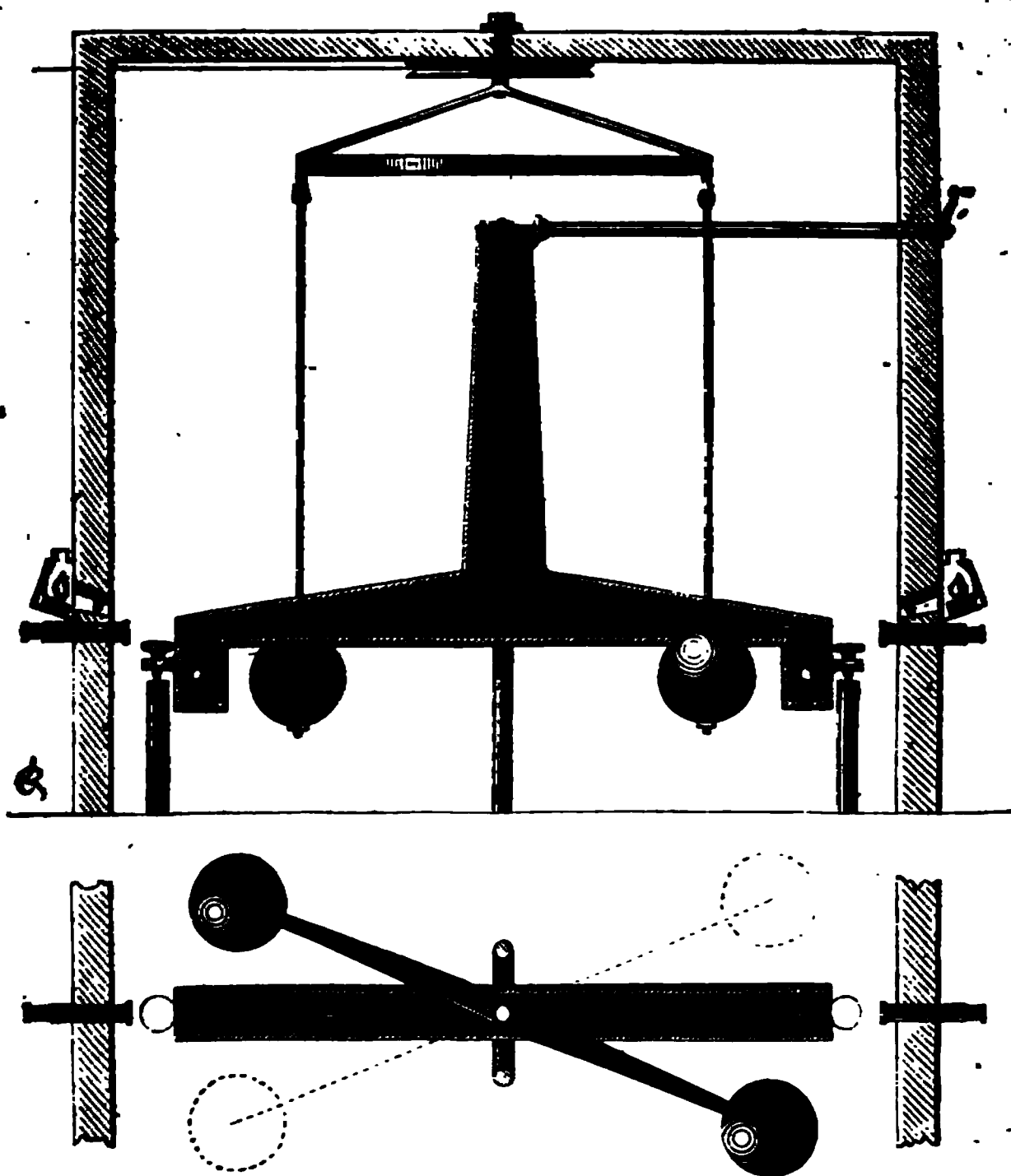


Fig. 3. — Appareil de Cavendish.

Il est évident que la pesanteur ne peut déplacer ces balles dans le sens horizontal. Deux grosses sphères de plomb, pesant chacune 158 kilogrammes,

sont placées à côté des précédentes ; la ligne de leurs centres rencontre le prolongement du fil de suspension, et les centres des balles et des sphères sont dans un même plan horizontal. Les grosses sphères étant d'abord assez loin des balles mobiles, on observe avec une lunette l'extrémité du fléau ; puis on rapproche les grosses sphères. On voit aussitôt les balles se porter d'elles-mêmes à leur rencontre, ce qui prouve l'existence de leur attraction mutuelle. Sur la figure 5 on voit le levier mobile et les balles disposés dans une sorte de boîte qui les soustrait à l'agitation de l'air. On éclaire avec une lampe chaque extrémité du levier, et on regarde avec une lunette.

L'attraction est excessivement petite dans cette expérience. Celle qu'observait Cavendish était à peu près égale à celle que la terre exerce sur un poids de $\frac{15}{1000}$ de milligramme. Connaissant la distance du centre de chaque balle à celui de la sphère voisine, on peut calculer, d'après la loi de Newton, l'attraction qu'on aurait, si la sphère était au centre de la terre, et comparer cette attraction à celle que la terre exerce sur la balle, laquelle est de 729 grammes. Le rapport de ces deux attractions est alors celui des masses de la terre et de la sphère. On arrive ainsi à connaître la masse de la terre.

Dès lors, les lois de Képler permettent de calculer les masses des planètes et du soleil, de sorte qu'on peut dire que l'appareil de Cavendish est une balance qui sert à peser les corps célestes.

Cette application de la physique à l'astronomie est un exemple remarquable de la puissance qu'acquiert le génie de l'homme, lorsqu'il sait comparer entre elles les observations les plus diverses, à l'aide du calcul mathématique. En rapprochant les mesures astronomiques de celles que fournit une simple expérience de cabinet, l'homme est arrivé à connaître les dimensions, les masses et les distances des astres, sans s'effrayer de l'immensité des cieux, et ce qui peut passer aux yeux du vulgaire pour une assertion hasardée n'est pour le mathématicien que le simple résultat d'un calcul, dont l'approximation dépend de la précision des données expérimentales qui lui ont servi de point de départ.

IV. Le poids des corps.

Jusqu'à présent, nous n'avons envisagé la gravitation qu'au point de vue des mouvements visibles des corps terrestres ou célestes. Il y a une autre sorte d'effets plus complexes, auxquels concourt la même cause : ce sont les pressions que les corps exercent sur les obstacles qui s'opposent à leur mouvement de gravitation. Un exemple familier est l'état d'un corps posé sur une table horizontale. Si cet obstacle était supprimé instantanément, le corps tomberait en vertu de l'attraction terrestre, conformément aux lois de Galilée. La présence de l'obstacle modifie l'état du corps, et nous devons chercher en quoi consiste cette modification.

L'observation nous apprend que le corps et l'obstacle sont déformés l'un et l'autre; nous appelons *action* la cause de la déformation de l'obstacle et *réaction* celle de la déformation du corps. Nous ne pouvons mesurer que la grandeur de la déformation; mais cette grandeur nous sert en même temps à représenter l'intensité de l'action mutuelle du corps et de l'obstacle. Le mot *poids* désigne cette intensité, la déformation est d'autant plus grande que le poids est plus grand.

Si nous prenons comme obstacle un ressort, dont une extrémité soit fixe et dont l'autre retienne le corps, comme cela a lieu quand on emploie un *peson*, la flexion du ressort est en rapport avec la déformation totale qu'il subit, et nous pouvons comparer la grandeur de cette flexion à la grandeur du poids. Deux corps A et B qui produisent la même flexion ont le même poids. La réunion de ces deux corps C produit une flexion plus grande, qu'on apprécie à l'aide d'une graduation. Si le corps A est pris pour terme de la comparaison des poids, tout corps qui produit la même flexion que le système C a un poids 2, et ainsi de suite. On conçoit ainsi la représentation numérique des poids.

Les unités de poids usitées sont le poids d'un centimètre cube d'eau, qu'on appelle gramme, et ses multiples ou sous-multiples.

On a reconnu que des corps de masses égales ont aussi des poids égaux, de sorte que dans le langage ordinaire on confond souvent la *masse* et le *poids*

d'un corps. On vient de voir que ces deux mots ont des sens très-différents. La gravitation pourrait ne pas exister, et pourtant les corps, sans avoir du poids, auraient chacun une masse qui leur serait propre.

Lorsqu'on élève sur la pente d'une montagne ou dans une ascension aérostatique un peson qui soutient un corps, on voit la flexion diminuer. On exprime ce fait en disant que le poids du corps diminue. En le mesurant, on reconnaît que sa diminution suit la même loi que la force d'attraction mutuelle qui s'exerce entre le corps et la terre, et dont nous connaissons l'expression newtonienne. Si le corps était porté à une distance de la surface terrestre égale au rayon du globe, son poids serait quatre fois moindre; telle est la conséquence de la loi observée.

On conclut de là que le même nombre peut servir à mesurer le poids d'un corps et l'attraction que la terre exerce sur ce corps ; il n'y a qu'à choisir des unités convenables pour mesurer la masse et la vitesse, et ce résultat sera obtenu. C'est en effet l'usage adopté.

On voit par les considérations qui précèdent que les notions de masse, vitesse, poids, résultent de la comparaison de diverses quantités mesurables, et qu'elles n'impliquent aucune connaissance de la cause intime de l'attraction. A l'aide de ces notions, le physicien enchaîne entre eux les nombreux phénomènes qui se passent à la surface de la terre, et qui sont dus à la pesanteur. -

V. La transmission du travail — La force vive

Parmi les lois du mouvement des corps pesants, il en est une dont nous avons besoin de rappeler la signification précise.

Un corps, en tombant, est capable d'élever un poids égal au sien à une hauteur égale à celle de sa chute, un poids qui est la moitié du sien à une hauteur double, et ainsi de suite. On trouve donc des nombres égaux, quand on multiplie d'une part le poids du corps descendant par le chemin parcouru, d'autre part le poids du corps élevé par la hauteur de l'ascension.

C'est suivant cette loi que l'ouvrier qui est placé sur le bord du treuil des carriers, élève l'énorme pierre qui a été détachée préalablement des profondeurs du sol. Nous disons vulgairement que le poids de l'ouvrier entraîne la pierre. Voici ce qui se passe en réalité. Supposons que le poids de l'homme soit de 60 kilogrammes et que celui de la pierre soit 600 kilogrammes : lorsque l'homme descend de 10 centimètres, la pierre s'élève d'un centimètre environ ; je dis environ, parce que des phénomènes d'un autre ordre, qu'on appelle *frottements*, se complissent sur l'axe du treuil. Plus les frottements sont faibles, plus l'effet observé s'approche de la loi énoncée ; elle est donc une loi limite, supposant qu'il n'y ait pas de frottements. Le poids de l'homme agit ici comme puissance ;

celui de la pierre agit comme *résistance*. On appelle *travail-moteur* le produit du poids qui descend par la hauteur de la descente, et *travail résistant* le produit du poids qui monte par la hauteur de l'ascension, et la loi limite s'énonce ainsi : *le travail moteur est égal au travail résistant*.

On prend pour unité de travail celui de 1 kilogramme se déplaçant de 1 mètre. On l'appelle *kilogrammètre*. Dans l'opération que nous venons de décrire, le mouvement est lent et uniforme ; il ne faut pas que les corps acquièrent de vitesse appréciable. Si le poids moteur rencontre un obstacle dans sa chute, il ne doit se produire aucun choc ; sans cela des phénomènes d'un autre ordre interviennent ; nous les étudierons plus tard.

La loi que nous venons d'énoncer s'appelle le *principe de la transmission du travail*. On dit dans un langage figuré que le travail du poids moteur est transmis au poids résistant ; on dit encore, en envisageant le but final de l'opération, que le déplacement de la puissance est un *travail dépensé*, et que celui de la résistance est un *travail produit*.

Nous emploierons désormais ces expressions avec le sens que nous venons de leur attribuer.

Considérons encore un dernier genre de phénomène de pesanteur qui complétera notre initiation.

Lorsqu'un corps qui tombe librement rencontre un obstacle, il peut rentrer au repos, en *produisant un travail résistant* égal au *travail moteur* qui correspond à sa chute.

Le cas le plus simple est celui d'une bille d'ivoire tombant dans le vide sur un plan de marbre horizontal. Supposons que la bille pèse 4 kilogramme et que la hauteur de chute soit 425 mètres. La bille aurait à cet instant une vitesse de 91 mètres environ, d'après les lois de Galilée. Ce qui signifie que, si la pesanteur cessait à cet instant d'exister, la bille continuerait à se mouvoir indéfiniment en ligne droite, en parcourant 91 mètres par seconde. D'autre part, la chute représente un travail moteur de 425 kilogrammètres. Si ce travail n'a pas été transmis à d'autres corps, nous avons dans la bille la vitesse de 91 mètres. La bille touche le plan de marbre, aussitôt elle s'aplatit; elle perd peu à peu sa vitesse, il y a un instant où elle est en repos; puis elle reprend sa forme primitive et rebondit; elle acquiert donc une nouvelle vitesse de sens contraire à celui de la vitesse précédente. Or, en rebondissant, la bille remonte à la hauteur de 425 mètres environ. Cette opération représente un *travail résistant*, qui est produit par la suppression de la vitesse de chute, et ce travail est à peu près égal au travail moteur.

Finalement ce travail moteur a été suivi d'un travail résistant, qui serait rigoureusement égal au précédent, si certains phénomènes d'un autre ordre ne se passaient pas dans le corps pendant le choc. Nous étudierons plus tard ces phénomènes, qui sont analogues à ceux du frottement.

Nous concluons de ces observations que la chute d'un corps peut déterminer la transmission du tra-

vail de deux manières : 1° par la descente lente et uniforme ; 2° par la destruction de la vitesse qu'acquiert le corps en tombant.

On conçoit maintenant que les deux modes de transmission puissent s'accomplir simultanément. Le résultat final est toujours le même ; il n'y a de différence à faire que dans l'époque de la transmission ; cette transmission a lieu pendant la dépense même du travail moteur dans le premier cas, et après cette dépense dans le second.

On rencontre en physique et en mécanique une expression mathématique dont il est utile de comprendre ici l'origine. En prenant les unités adoptées, on trouve que le produit de la masse d'un corps par le carré de la vitesse qu'il acquiert en tombant librement dans le vide est le double du travail moteur qui correspond à la chute. Ce produit s'appelle *force vive*, expression purement mathématique, qu'il ne faut pas confondre avec la force newtonienne. L'usage de cette quantité facilite souvent l'exposition des lois du mouvement.

VI. Caractères de la force newtonienne.

En résumé, la gravitation, la chute et la pression des corps terrestres sur les obstacles sont les effets d'une même cause, dont la nature ne peut nous être révélée par l'observation. Mais quelle que soit sa nature, cette cause est caractérisée très-nette-

ent par les effets suivants. Elle détermine entre deux corps quelconques une attraction, dont Newton nous a donné la loi mathématique ; la valeur de cette attraction ou *force newtonienne* est toujours la même entre les mêmes corps placés à la même distance l'un de l'autre : cette force est donc *variable*. Son activité est suspendue temporairement, lorsque les deux corps sont retenus par des obstacles qui les empêchent de se rapprocher mutuellement, comme si le travail qu'elle est capable d'accomplir était tenu en réserve ; ces corps exercent alors sur les obstacles une pression qui a la même mesure que leur force d'attraction. Lorsque la force opère le mouvement, elle est à l'état *dynamique* ; lorsqu'elle opère une pression, elle est à l'état *statique*.

L'homme utilise fréquemment la pesanteur pour obtenir ce qu'on appelle ordinairement la force motrice, c'est-à-dire pour produire les travaux mécaniques dont il a besoin. On appelle *machine motrice* un assemblage de corps destiné à un tel usage. Les plus importantes machines, dans lesquelles la force est empruntée à la pesanteur, sont les roues hydrauliques. Elles utilisent la force vive des cours d'eau que la pesanteur entraîne vers la mer. Elles sont d'ailleurs le siège de nombreux phénomènes dus aux autres forces, que nous étudierons dans les chapitres suivants.

CHAPITRE III

L'ATTRACTION MOLÉCULAIRE

I. L'attraction mutuelle des molécules des gaz.

Lorsqu'on introduit un peu d'éther dans le vide barométrique (fig. 1), on voit le sommet de la colonne de mercure s'abaisser vivement et prendre une position fixe. Cet effet est dû à ce que le liquide, en arrivant dans l'espace vide qui surmontait le mercure, s'est réduit très-rapidement en gaz, et que ce gaz a refoulé le mercure. Lorsqu'on refroidit ensuite le tube barométrique par un moyen quelconque, on voit le sommet de la colonne de mercure s'élever graduellement, refoulant le gaz à son tour, et quand le volume de ce gaz a été suffisamment diminué, on aperçoit une petite couche de liquide ruisseler sur les parois du verre, et se rassembler au sommet du mercure. On ramène donc

substance du gaz à son état primitif de liquide.

Évidemment les molécules du gaz se rapprochent les unes des autres pendant le refroidissement, et on peut penser qu'elles obéissent à une certaine loi d'attraction mutuelle. Mais l'intervention nécessaire de la chaleur dans l'opération la rend très-complexe, et on peut aussi penser que la cause du rapprochement des molécules est justement la chaleur. Dans cette hypothèse, l'attraction mutuelle n'est qu'apparente, et elle ne serait pas due à une cause analogue à celle de l'attraction universelle.

Aujourd'hui les propriétés des gaz sont assez connues pour qu'on ait le droit d'admettre une attraction mutuelle entre leurs molécules ; ne pouvant exposer dans un ouvrage très-élémentaire les nombreuses expériences sur lesquelles est fondée cette opinion, nous nous contenterons d'un raisonnement qui sera plausible, je l'espère.

Si nous prouvons qu'il y a une attraction mutuelle, dans le sens newtonien, entre les molécules en liquide, nous devons admettre qu'elle se manifeste dans la liquéfaction de la vapeur d'éther, et que les molécules sont suffisamment rapprochées les unes des autres. Or, le caractère général de toute loi physique est la continuité ; ce qui signifie qu'il ne peut y avoir de changement brusque dans la grandeur d'aucune des quantités qui jouent un rôle dans un phénomène. Donc, à mesure que les molécules de l'éther s'écartent les unes des autres pour constituer la vapeur, elles ne

peuvent cesser de s'attirer, si elles s'attirent à l'état liquide : l'attraction peut décroître très-rapidement, devenir insensible ; elle ne peut cesser tout à coup.

II. L'attraction mutuelle des molécules des liquides.

Cherchons maintenant à prouver l'attraction moléculaire dans les liquides.

Voici une expérience de M. Dupré (de Rennes), qui ne peut laisser aucun doute.

Une tige de cuivre a une de ses extrémités recour-

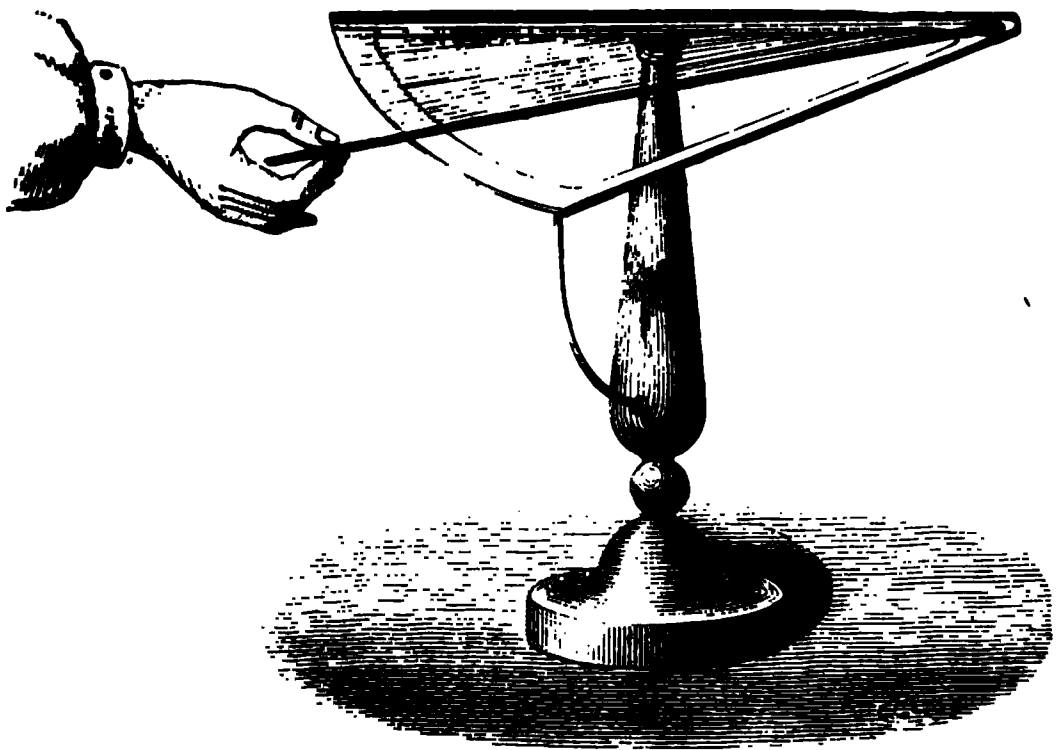


Fig. 4. — Expérience de M. Dupré.

bée, et introduite dans un petit trou, au bout d'une lame de cuivre (fig. 4). La tige étant appuyée sur la lame, on verse sur l'une et l'autre de l'eau de savon ; puis on écarte la tige, en la faisant pivoter autour

de la pointe recourbée, on voit une nappe liquide s'étaler en éventail entre la tige et la lame. On abandonne ensuite la tige à elle-même, et elle revient s'appliquer contre la lame, comme si la nappe liquide était un ressort tendu. Il y a donc dans le liquide une contractilité propre, que l'on a pu mesurer, et qui nous révèle l'attraction mutuelle des molécules du liquide. Le liquide employé dans l'expérience précédente a une très-grande viscosité, qui permet d'exagérer la grandeur des effets, afin qu'on puisse les mesurer facilement. Mais le même phénomène se manifeste quel que soit le liquide.

D'après M. Dupré, l'attraction mutuelle de deux portions d'une même masse d'eau, situées de part et d'autre d'une section plane, est de 7 000 kilogrammes par centimètre carré; ce qui équivaut à une pression environ 7 000 fois plus grande que celle de l'atmosphère. Ce résultat a été obtenu à l'aide de calculs mathématiques et ne pourrait être déduit directement de l'observation; mais si les données expérimentales sur lesquelles on s'appuie ont le même degré d'exactitude que les lois de Képler, les nombres trouvés par M. Dupré sont aussi acceptables que ceux qui ont été trouvés par les astronomes pour les dimensions et les distances des planètes. Il en est de même des conséquences que le même auteur a déduites de ses formules, concernant le nombre des molécules qui se trouvent dans un volume déterminé. Le savant professeur de Rennes a calculé que, dans un cube d'eau ayant

pour côté 1 millième de millimètre, il y a beaucoup plus de 125 000 millions de molécules¹.

III. L'attraction mutuelle des molécules des solides. — Cristallisation.

Lorsque l'eau se refroidit suffisamment, en hiver, des aiguilles de glace apparaissent à sa surface ; elles se rassemblent peu à peu et forment des glaçons, dont la merveilleuse structure nous est révélée par un grand nombre d'expériences². La plupart des liquides peuvent cristalliser comme l'eau par le refroidissement. Parmi les exemples remarquables du passage de l'état liquide à l'état solide, je citerai le suivant, que nous devons à M. Gernez, et qui me servira à démontrer que les molécules sont soumises à une attraction mutuelle, analogue à l'attraction newtonienne.

Faites fondre avec une petite quantité d'eau de l'acétate de soude ; puis laissez la liqueur se refroidir, en évitant qu'il reste sur les parois du vase la moindre parcelle de la substance solide. Lorsque la liqueur est revenue à la température ordinaire, versez-en une large goutte sur une plaque de verre. Touchez ensuite le centre de la goutte avec une aiguille portant à son extrémité une parcelle d'acétate de soude solide. Immédiatement la goutte se solidifie autour du point de contact, et vous voyez

¹ *Annales de chimie et de physique*, iv^e série, t. VII.

² *La Chaleur* (Bibliothèque des merveilles).

des rayons de substance solidifiée s'étendre rapidement dans tous les sens, jusqu'au bord de la goutte. Ces rayons sont formés par de petits cristaux disposés en files régulières, et l'aspect nacré de la surface solidifiée indique une orientation particulière de ces cristaux.

Analysons ce phénomène. Dès qu'une parcelle de cristal a touché le liquide, ses molécules se sont précipitées sur cette parcelle ; un certain nombre de petits cristaux se sont formés autour de ce centre d'attraction. Puis chaque cristal est devenu à son tour un nouveau centre, vers lequel se sont précipitées d'autres molécules, et ainsi de suite, la précipitation s'est opérée de proche en proche.

Il semble que la nature soit ainsi prise sur le fait, au moment où elle accomplit son travail, et que nous ayons déchiré le voile qui dérobaient habituellement ce travail à nos regards. Chaque jour de semblables travaux se font autour de nous, suivant la même loi, avec la même perfection ; mais le plus souvent nous ne pouvons admirer que l'œuvre achevée, et la loi qui a présidé à l'édification de cette œuvre nous échappe. Quelquefois seulement, et souvent par un effet du hasard, les circonstances qui accompagnent les opérations de la nature se simplifient et il nous est donné d'en contempler les beautés. L'observateur attentif reçoit alors une excitation salutaire qui fortifie dans son âme le goût de la recherche ; non content d'avoir entrevu une vérité nouvelle, il multiplie les expériences, et

soumet à mille épreuves les raisonnements que lui a suggérés sa découverte, jusqu'à ce que la loi soupçonnée soit nettement et définitivement formulée.

Nous venons d'assister à la cristallisation d'un corps et nous savons que les molécules se sont précipitées les unes sur les autres, comme les corps terrestres se précipitent sur le sol, lorsqu'ils obéissent à la pesanteur. Si cette analogie est exacte, nous pouvons en poursuivre les conséquences, et chercher si elles se vérifient.

Or un corps qui tombe sur le sol, et qui ne rebondit pas s'échauffe toujours. Par exemple, une balle de plomb qui tomberait d'une hauteur de 1 275 mètres serait portée, en choquant le sol et perdant brusquement sa vitesse, à la température de l'eau bouillante. Voilà un fait d'expérience sur lequel nous reviendrons plus tard. Eh bien ! lorsque les molécules d'acétate de soude se rassemblent en cristaux, ne doivent-elles pas aussi perdre de la vitesse, et créer de la chaleur.

Ce résultat du raisonnement est très-exact. Prenons la liqueur qui a servi à notre expérience, et touchons-la avec une parcelle d'acétate de soude solide ; les cristaux vont se former comme précédemment ; le liquide se transformera rapidement en une masse blanche et compacte, et nous reconnaitrons au simple toucher que cette masse s'est échauffée d'elle-même. Avec un thermomètre, *nous observerions* une élévation de température

de 30° environ. Notre prévision était donc juste.

Tous les faits observés conduisent à admettre une attraction moléculaire analogue à l'attraction universelle. Elle existe dans tous les corps, gazeux, liquides, solides, et elle concourt avec d'autres forces, telles que la chaleur, à grouper les molécules suivant des lois déterminées. Mais si le génie de Newton a su trouver une expression mathématique de l'attraction universelle, il n'en est pas de même de l'attraction moléculaire, et la loi du mouvement des molécules n'est pas encore établie définitivement. Tout porte à penser que les données expérimentales seront un jour utilisées par quelque nouveau génie, qui fondera une mécanique moléculaire, de même que Newton a fondé une mécanique céleste. Jusque-là la science doit multiplier les observations précises, comparer entre eux les faits connus, et bannir tout ce qui serait conjectural et hypothétique relativement à la cause intime de l'attraction.

IV. Exemples divers d'attraction moléculaire — Absorption des gaz
par les solides.

Les phénomènes qui s'opèrent entre les molécules semblables d'un corps ne sont pas les seuls qui dépendent de la force qui nous occupe. On étudie encore en physique l'adhérence de deux corps différents, soit solides, soit liquides, adhérence qui

se manifeste lorsqu'il n'y a pas d'air interposé entre les deux corps.

Le contact d'un liquide et d'un solide donne lieu à cette sorte d'effet. L'eau attire le verre qu'elle mouille, et cette action a tous les caractères de l'attraction moléculaire. C'est en vertu de l'action réciproque des molécules de l'eau et de leur action

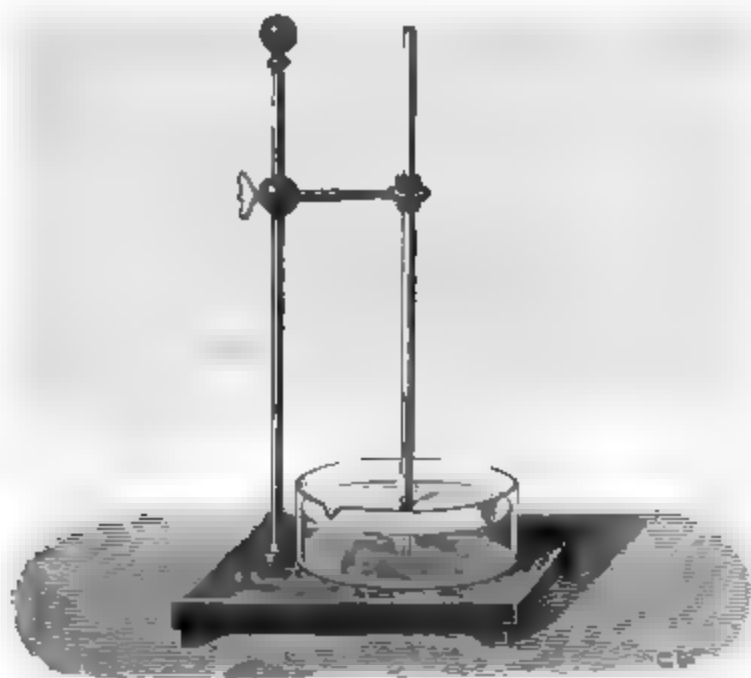


Fig 5. - Expérience de capillarité

sur celles du verre, que ce liquide s'élève dans un tube capillaire, et que sa surface prend une forme concave (fig. 5). Ce sont les lois de ce phénomène qui expliquent l'ascension de l'eau dans un morceau de sucre et dans les corps poreux.

Les gaz présentent des exemples frappants de

tion mutuelle des molécules de substances solides. Ils adhèrent très-facilement à la surface des solides, et s'y déposent en couche mince, lorsque la pression est supérieure à la pression atmosphérique. Ces effets sont souvent observés avec les corps poreux, et des circonstances particulières les accompagnent.

Si l'on prend une éprouvette qui contient du gaz ammo-



Fig. 6 Absorption des gaz par les solides

Si l'on prend la cuve à mercure (fig. 6), vous introduisez un fragment de charbon, préalablement rougi, afin que l'air soit chassé de ses pores. Immédiatement, le gaz est absorbé, le volume de gaz condensé dans les pores du charbon est 90 fois le volume de ce dernier. Si l'on essayait de réduire le même volume, en le comprimant par des moyens ordinaires, on le liquéfierait. Il faut donc de là que le charbon opère cette liquéfaction, à l'appui de cette conjecture, on a remar-

qué que les gaz les plus facilement liquéfiables sont aussi les plus absorbables.

L'absorption des gaz par les solides est un fait plus général qu'on pourrait le croire, et, chaque jour, de nouveaux exemples sont découverts. Les métaux les plus compactes en apparence présentent eux-mêmes cette propriété.

Un fragment de platine est chauffé au rouge; on le laisse refroidir au milieu de gaz hydrogène, puis on le place dans un tube de porcelaine fortement chauffé, et on fait le vide; le platine dégage alors de l'hydrogène. Le volume de gaz dégagé est le même, lorsque le fragment métallique a la forme d'un fil très-allongé ou une autre forme quelconque. Donc le gaz n'est pas retenu simplement à la surface; il pénètre dans l'intérieur du platine. M. Graham, qui s'est livré en Angleterre à ce genre de recherches, a vu le platine chauffé au rouge absorber 15 fois son volume d'hydrogène à la température de l'expérience. Si l'on suppose que les pores du métal occupent un espace total qui soit la millième partie du volume apparent, l'absorption ferait passer l'hydrogène du volume qu'il occupait sous la pression d'une atmosphère à un volume 15000 fois moindre, et, par conséquent, si l'hydrogène absorbé était gazeux, sa pression serait d'environ 15000 atmosphères. Quelle que soit l'incertitude du nombre que nous avons pris pour mesurer l'espace occupé par les pores, il est certain qu'il n'est pas exagéré, et que l'hydrogène ne pour-

rait rester gazeux dans ces pores sans y posséder une force élastique énorme. Bien que l'on n'ait pas encore réussi à liquéfier l'hydrogène, tout porte à croire que cette liquéfaction est opérée par le platine dans les expériences qui précèdent, à une pression inférieure à celle que nous venons d'évaluer, et que le phénomène de l'absorption de l'hydrogène par le platine est le même que celui de l'absorption du gaz ammoniac par le charbon.

M. Graham a observé de la même manière l'absorption de l'hydrogène par le cuivre, l'or, l'argent, le fer, le palladium. Ce dernier métal a un pouvoir absorbant beaucoup plus considérable que celui des autres métaux : on l'a vu absorber 600 fois son volume d'hydrogène, après avoir été chauffé seulement vers 100° . D'autres gaz ont été soumis aux mêmes opérations, et les résultats ont été semblables : le fer, par exemple, absorbe très-facilement l'oxyde de carbone, fait très-important pour la théorie de la fabrication de l'acier, qui, comme on le sait, est du fer combiné avec une petite quantité de carbone.

Parmi les curieux phénomènes qui sont dus à l'attraction des gaz par les solides, je citerai encore une expérience faite par M. Waidele, en Autriche. Une plaque d'argent poli, telle que celles qu'on emploie pour le daguerréotype, est immergée pendant quelque temps dans le gaz hydrogène. On promène ensuite sur sa surface un morceau d'éponge de platine, préalablement chauffé, pour qu'il n'y ait pas

d'hydrogène dans ses pores. Enfin, on insuffle l'haleine, et on voit apparaître la ligne suivie par l'éponge avec une teinte bleue, tandis que le reste de la plaque présente une teinte brune. On peut ainsi faire apparaître un dessin invisible par l'insufflation de l'haleine.

On voit aisément, d'après ce qui précède, quelle est l'explication de cette expérience. La plaque était recouverte d'un vernis de gaz hydrogène; l'éponge de platine, absorbant vivement ce gaz, a enlevé le vernis aux points touchés, et la vapeur d'eau de l'haleine s'est déposée plus abondamment sur ces points que sur les autres. Les images de Moser, bien connues en physique, sont dues à des actions du même genre.

Nous avons dit que la chute d'un corps sur le sol, la précipitation des molécules pendant la cristallisation, produisaient de la chaleur; nous devons nous demander si la précipitation des molécules d'une substance sur celle d'une substance différente ne produit pas aussi de la chaleur. La vérification de cette prévision confirmera l'opinion que nous avons émise, concernant la cause de l'adhérence. Les gaz se prêtent très-bien à cette vérification.

Lorsqu'on dirige un jet d'hydrogène sur un morceau d'éponge de platine, celui-ci se trouve rapidement chauffé au rouge, de sorte qu'il enflamme le jet de gaz, comme le ferait une allumette en ignition. On a construit depuis longtemps, d'après ce principe, le briquet à hydrogène (fig. 7). Quand on

ouvre le robinet, le gaz contenu dans la cloche centrale s'élance sur le platine et prend feu ; le jeu du robinet fait en même temps mouvoir, au moyen d'un mécanisme convenable, une petite lampe dont la mèche va s'allumer dans la flamme du gaz. L'eau acidulée s'élève dans la cloche, baigne le zinc qui

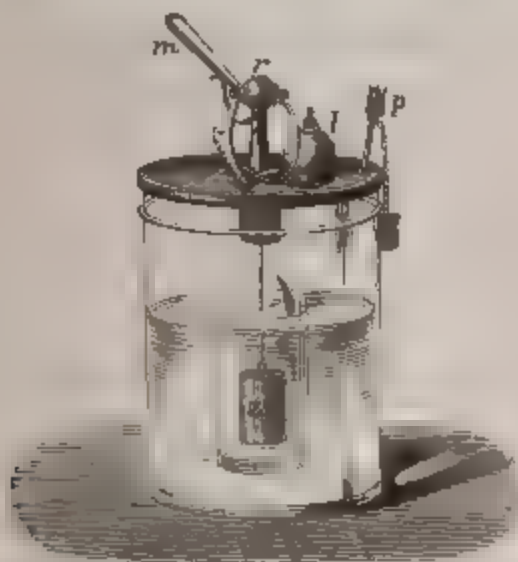


Fig 7. Briquet à hydrogène

s'y trouve suspendu et dégage du gaz. Quand on ferme le robinet, la lampe revient à sa première position : la pression du gaz fait baisser le niveau de l'eau ; le zinc se trouve bientôt au-dessus du niveau, et le dégagement d'hydrogène s'arrête. L'appareil est prêt pour une nouvelle opération.

V La diffusion et l'endosmose

L'attraction entre les molécules de substances différentes s'observe encore dans les phénomènes

de dissolution. Un grand nombre de substances solides, telles que le sucre, le sel, disparaissent quand on les plonge dans l'eau ; on dit qu'elles se dissolvent. Leurs molécules sont séparées les unes des autres, malgré leur attraction mutuelle, comme si celles de l'eau exerçaient sur elles une attraction prépondérante.

Deux liquides différents peuvent aussi se mêler intimement, lorsqu'ils sont juxtaposés, et on appelle *diffusion* ce phénomène. Tout le monde a vu une couche de vin rouge surnager au-dessus d'une couche d'eau. Le mélange s'opère lentement, les molécules d'eau s'élevant peu à peu à travers le vin, tandis que celles du vin descendent, et, au bout d'un certain temps, l'eau est rougie dans toute son étendue ; les deux liqueurs sont parfaitement mêlées. La pesanteur n'est pas la cause de cette diffusion, car elle tend à placer, au contraire, celui des deux liquides qui est le moins dense, le vin, au-dessus de l'autre ; elle s'oppose donc à la diffusion, au lieu de la favoriser.

On peut répéter une expérience analogue à la précédente en se servant d'eau tenant en dissolution des corps solides, tels que les sels, le sucre, ou encore d'acides sulfurique, chlorhydrique, etc. Comme ces liquides sont plus denses que l'eau pure, on les met au fond du vase et on verse l'eau pure à leur surface avec précaution. Au bout d'un temps plus ou moins long, on trouve que le mélange est complet ; c'est par ce temps qu'on appré-

cie le pouvoir diffusif des diverses substances.

M. Graham a reconnu que les substances cristallisables se diffusent le mieux, et que les substances gélatineuses se diffusent très-peu. Ces dernières sont aussi perméables que l'eau pure aux substances diffusibles, mais elles sont imperméables aux autres substances. Ainsi placez au fond d'un vase un mélange de gomme et de sucre dissous dans l'eau; recouvrez-le d'une couche de gelée quelconque, et immergez le tout dans l'eau pure : au bout de quelque temps vous trouverez que le sucre, très-diffusible, s'est disséminé dans toute la masse; il a donc traversé la couche de gelée; la gomme, au contraire, non diffusible, est restée au fond du vase; elle n'a pas traversé la gelée.

Tous ces phénomènes ont pour cause une action particulière, qui s'exerce entre les molécules des liquides mis en présence et qui est attractive. Cette action est intense avec les corps diffusifs, et faible avec les autres, mais elle est due à une même force.

On peut obtenir avec les liquides et les gaz les mêmes effets qu'avec les solides et les liquides. Un liquide peut dissoudre certains gaz; par exemple, l'eau de Seltz est une dissolution de gaz acide carbonique dans l'eau; l'eau ordinaire tient en dissolution les gaz de l'atmosphère, et c'est la présence de ces gaz qui permet aux animaux aquatiques de respirer.

La diffusion peut aussi s'opérer entre deux gaz. On superpose deux ballons de verre, munis de robinets (fig. 8). Le ballon supérieur contient de l'hydrogène; l'autre, de l'acide carbonique; lorsque robinets sont ouverts, les gaz se mêlent peu à peu.



Fig. 8 — Ballons pour la diffusion des gaz.

bien que l'hydrogène soit beaucoup plus léger que l'acide carbonique. L'attraction mutuelle des molécules gazeuses est donc démontrée.

Il s'est fait, depuis quelques années, de grands progrès en physique au sujet du genre d'actions

s, et ils ont été suivis d'applications importantes. Il est probable qu'ils ont l'établissement de la mécanique moléculaire qu'ils nous

quelques données rigoureuses dont la précision sans doute suffirait pour nous donner de ces progrès.

18, Dutrochet a fait la découverte suivante; voici son expérience fondamentale. Un ballon pour fond une vessie, est fermé par un bouchon que traverse un tube de verre (fig. 9). On y met une solution de telle sorte que le niveau s'élève au-dessus du niveau de l'eau pure. On plonge ce

ballon dans l'eau pure. Au bout de quelque temps, l'eau s'est élevée dans le tube, et les deux liquides,

l'eau pure avait été simplement versée avec un entonnoir au-dessus de la solution saline; mais, en attendant que le mélange est achevé beaucoup plus tôt, et le liquide s'est élevé dans le tube, indiquant qu'il y a eu deux mouvements d'inégales vitesses, l'un amenant l'eau pure dans le flacon,

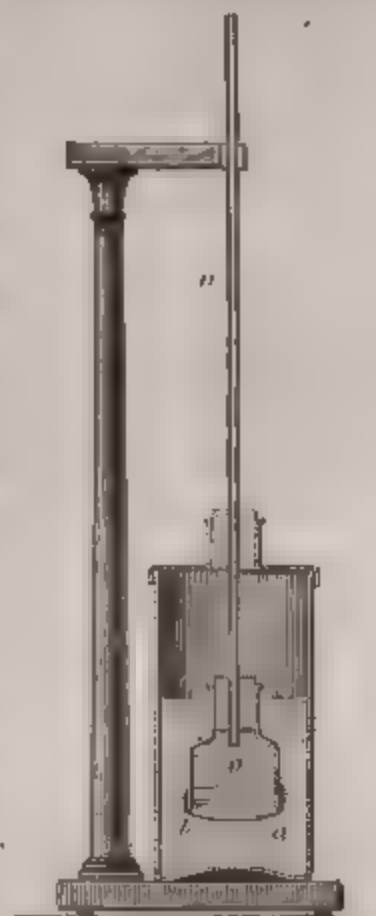


Fig. 9. — Expérience de Dutrochet.

l'autre portant le sel dans l'eau extérieure; c'est le mouvement de l'eau qui était le plus rapide. La membrane ne laissait passer ni l'un ni l'autre des liquides par filtration, quand il ne la touchait que d'un seul côté.

Nous retrouvons ici l'action mutuelle de deux substances, cause de la diffusion; nous avons de plus une action particulière de la membrane, c'est-à-dire une action des molécules du solide sur celles des liquides, laquelle n'a pas la même intensité dans les deux sens et favorise la diffusion.

Depuis la découverte de Dutrochet, de nombreuses expériences ont été faites sur diverses membranes et sur divers liquides, et M. Dubrunfaut a doté l'industrie des sucres d'un remarquable procédé d'épuration qu'on appelle l'*osmose*. La mélasse de betterave est un mélange de sucre cristallisable et de plusieurs sels organiques et minéraux dissous; lorsqu'elle est placée dans le flacon de l'appareil de Dutrochet, et que ce flacon est immergé dans l'eau pure, les sels passent dans cette eau, à travers la membrane, beaucoup plus rapidement que le sucre, tandis que l'eau pénètre dans le flacon, et, au bout de quelque temps, la solution de sucre est débarrassée de ces sels et peut donner du sucre pur par cristallisation. De grands appareils industriels ont été construits d'après ce principe, dans lesquels la membrane de vessie est remplacée par du papier modifié par l'acide sulfurique, qu'on appelle *papier parchemin*.

Une autre application de l'endosmose est la sépa-

ration des substances qui sont mélangées dans une solution, opération que M. Graham a appelée *dialyse*. Le mélange étant mis dans le flacon de l'appareil de Dutrochet, les substances qui ont le plus grand pouvoir diffusif traversent la membrane plus rapidement que les autres, et se concentrent dans l'eau extérieure. Par exemple, il est très-facile de séparer l'acide arsénieux d'un mélange quelconque à l'aide de cette méthode.

Il est essentiel de remarquer que l'action de la membrane avec le phénomène de l'endosmose ne suit pas les lois des actions capillaires, au moins celles qui sont connues aujourd'hui. L'endosmose est insignifiante quand on remplace la membrane par des tampons de plâtre, de charbon, d'argile non cuite.

Des phénomènes analogues à l'endosmose ont été observés avec les gaz. Dès 1777, le célèbre chimiste anglais Priestley observait le passage des gaz à travers les parois des vases de terre non vernissés. Plus tard on fit des expériences sur le passage de l'hydrogène à travers les enveloppes des petits ballons de caoutchouc. C'est M. Graham qui a trouvé la plupart des lois que nous possédons sur ce sujet, et bien que ces lois ne s'appliquent pas à l'endosmose des liquides, l'analogie entre ces deux sortes d'endosmose est assez grande pour qu'on les attribue à la même cause. M. Graham a même opéré la dialyse des gaz, en se servant d'une cloison de graphite comprimé, semblable à celui qui sert à la fabrication des crayons.

un tube central en acier et un tube extérieur en celame, et portant ces tubes à une haute température, MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont réalisé avec l'hydrogène et l'azote une expérience analogue à la précédente. L'acier fortement chauffé se comporte donc comme un corps poreux.

La force de diffusion à travers les corps poreux peut être considérable, et cela est prouvé par une remarquable expérience de M. Cailletet. On passe dans un laminoir un canon de fusil, et on obtient ainsi un tube plat dont on ferme hermétiquement les extrémités : ce tube est ensuite placé dans une forge et chauffé. Les gaz du foyer pénètrent alors dans l'intérieur du tube, s'y accumulent et acquièrent une pression capable d'écarter les parois, et de le reprendre au tube la forme cylindrique. Cette observation explique les soufflures des grosses pièces de fer qui produisent un jet de gaz combustible quand on les perce.

VI. L'affinité chimique. Les atomes et les molécules

Dans les phénomènes moléculaires que nous nous sommes considérés jusqu'à présent, les molécules changent seulement de position, et conservent leurs caractères essentiels, distinctifs pour chaque substance. Ces phénomènes se produisent suivant les mêmes lois, bien qu'avec des intensités différentes, quelles que soient les substances mises en expé-

rience. Ils constituent des propriétés générales des corps, et leur étude appartient à la physique proprement dite.

Les corps subissent dans certaines circonstances des modifications d'un autre genre, qui sont caractéristiques pour chaque substance, et qu'on étudie en chimie. On appelle substances composées celles qui peuvent être séparées en éléments, doués de propriétés distinctes, et constituées par la réunion de ces mêmes éléments. Ainsi l'eau est une substance composée d'hydrogène et d'oxygène, substances que nous ne connaissons qu'à l'état de gaz, mais qu'il est impossible de confondre l'une avec l'autre. 9 grammes d'eau peuvent se séparer en 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène, et *vice versa* on peut réunir les mêmes poids de ces gaz et transformer le mélange en eau, dont le poids est 9 grammes. Un caractère essentiel d'une substance composée, c'est la constance des proportions pondérales de ses éléments.

Il résulte de notre manière de concevoir la molécule de l'eau, que nous devons la regarder comme l'assemblage de molécules d'oxygène et d'hydrogène, dans des proportions fixes et déterminées. Nous connaissons ces proportions par un genre d'expérience qu'on appelle l'analyse chimique, et quelle que soit la configuration de la molécule de l'eau, nous pouvons affirmer, comme une vérité d'observation, que les molécules de l'oxygène formant la molécule de l'eau ont un poids total qui

est 8 fois celui des molécules de l'hydrogène.

On appelle substances simples celles qui ne peuvent être séparées en éléments distincts : ainsi l'hydrogène et l'oxygène sont des substances simples, dans l'état actuel de la science. Cette restriction est importante, car il peut arriver que la découverte d'un procédé nouveau de séparation change cette opinion, et il y a plusieurs exemples de substances qui ont été pendant longtemps réputées simples, et qui sont composées, comme on l'a reconnu plus tard.

La divisibilité de la molécule en molécules élémentaires conduit à distinguer les molécules physiques et les molécules chimiques. Les premières sont semblables entre elles dans la même substance, les secondes sont dissemblables dans les substances composées : mais il n'y a pas de raison pour qu'on n'admette pas la divisibilité de la molécule physique dans les substances simples ; seulement les molécules chimiques qui la composent sont semblables. Les molécules physiques sont comme des éléments de premier ordre, et les molécules chimiques comme des éléments de deuxième ordre. Il convient d'employer deux mots différents pour désigner ces deux ordres d'éléments. Nous appellerons simplement molécules les premiers, et atomes les seconds.

Par exemple, une molécule d'eau sera un assemblage déterminé d'atomes d'hydrogène et d'atomes d'oxygène ; la molécule d'hydrogène sera un assem-

blage d'atomes d'hydrogène. Dans l'état actuel de la science, nous ne connaissons que les proportions pondérales de l'hydrogène et de l'oxygène qui composent la molécule d'eau. Nous ignorons le nombre des atomes, de même que celui des molécules qui se trouvent dans une portion donnée de l'étendue; nous pouvons seulement conjecturer que leur nombre est considérable. Quant à la figure des atomes, cette question n'est autre que le problème de l'essence même de la matière, et il ne peut être résolu à l'aide des sciences d'observation seules; les données de ce problème doivent être complétées par celles que fournit la philosophie. Au contraire, les molécules, étant des assemblages d'atomes, sont figurables, et leur figure résulte de la disposition des atomes, considérés comme de simples points mathématiques. Il est impossible de connaître leur forme exacte; nous ne pouvons que faire des hypothèses, lesquelles seront admissibles si toutes leurs conséquences sont conformes aux lois observées, par exemple aux lois de la cristallisation. Il est en effet évident que la forme géométrique d'un cristal a une relation mathématique avec la forme de la molécule, puisque le cristal est un assemblage de molécules juxtaposées dans un ordre régulier.

La cause de l'union des atomes différents, pour former les substances composées, est appelée *affinité* par les chimistes; mais elle a tous les caractères de l'attraction moléculaire.

Les combinaisons chimiques sont accompagnées

de chaleur et souvent de lumière. Nous nous en servons pour le chauffage et l'éclairage. La combustion du charbon n'est que le résultat de l'attraction réciproque des atomes du carbone et de ceux de l'oxygène atmosphérique. Celle de l'huile, de la bougie, du gaz de la houille, est le résultat de l'attraction atomique de ce même oxygène, et du carbone ou de l'hydrogène contenus dans les molécules de ces substances. Ces dernières combustions sont plus complexes que la première, puisque les molécules de l'huile, de la bougie, du gaz de la houille, sont d'abord séparées les unes des autres, puis décomposées en leurs éléments simples, tandis que la combustion du charbon n'est précédée que par la séparation des molécules du carbone.

Les réactions chimiques offrent des exemples de la transmission du travail. En se représentant les atomes comme des masses soumises à des forces analogues à la force newtonienne, qui agissent, les unes comme puissances, les autres comme résistances, on conçoit que des travaux moteurs et des travaux résistants s'accomplissent dans les corps. Lorsque les premiers sont supérieurs aux derniers, les atomes acquièrent une vitesse, en vertu de laquelle ils se précipitent les uns sur les autres, et quand ils perdent leurs vitesses, ils créent de la chaleur, comme fait un corps qui vient choquer la terre.

Pour que cette conception, actuellement conjecturale, donne lieu à une véritable théorie, il faut

que les lois de l'attraction atomique et moléculaire soient formulées mathématiquement, et qu'on puisse calculer l'action mutuelle de deux atomes, ou de deux molécules, connaissant leurs masses et leurs distances, comme on sait le faire pour les corps célestes.

VII. La dissociation des corps composés.

Parmi les découvertes récentes, une des plus importantes est celle de la *dissociation*, que nous de-

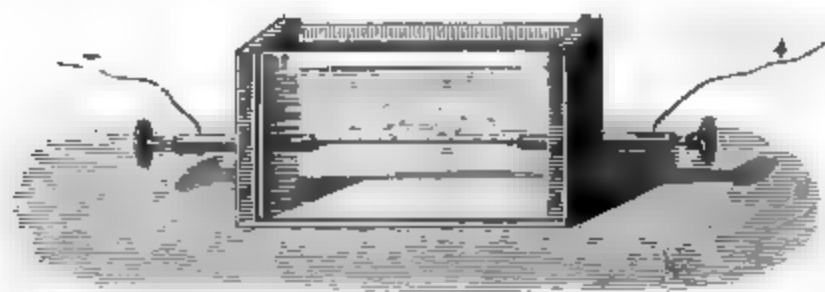


Fig. 11 Appareil pour la dissociation de l'eau.

vons à M. H. Sainte-Claire Deville. On connaissait depuis longtemps plusieurs exemples de substances subissant une décomposition chimique partielle à diverses températures. M. Grove avait observé un dégagement d'hydrogène et d'oxygène, en plongeant dans l'eau une masse de platine incandescente. Cette expérience est très-facile à faire de la manière suivante : un fil de platine est tendu au milieu de l'eau, à l'aide de deux tiges de cuivre (fig. 11). On

On attache à ces tiges les conducteurs d'une pile voltaïque, de manière que le fil de platine soit chauffé par le courant électrique. On voit alors de petites bulles de gaz se former sur le fil et s'en détacher incessamment; en les recueillant, on constate qu'elles sont formées par un mélange de gaz oxygène et hydrogène. En éclairant le fil avec une forte lumière et disposant de l'autre côté une lentille et un écran blanc, on obtient sur cet écran l'image agrandie du fil et des bulles, ce qui donne une belle expérience par projection.

M. Deville a fait une étude attentive de ce genre de décomposition, et il a reconnu qu'elle offre la plus grande analogie avec l'évaporation des liquides.

On sait qu'un liquide placé dans un espace clos produit des vapeurs, qui résultent de la séparation des molécules superficielles du liquide, ces vapeurs répandent peu à peu dans tout l'espace, et acquièrent une tension ou force élastique, qui est terminée par la température de l'expérience. Lorsque les molécules liquides cessent de se séparer; l'évaporation s'arrête: il est évident que c'est la vapeur formée qui fait obstacle. Plus la température est élevée, plus la quantité de liquide vaporisé est considérable, et enfin, à une température assez élevée, tout le liquide se réduit en vapeur; la pression est alors beaucoup plus grande qu'auparavant.

Il y a dans cette opération deux actions contraires:

l'une, qui réside dans le liquide, tend à séparer les molécules; l'autre, qui réside dans la vapeur, s'oppose à cette séparation.

Outre ces actions physiques, il y aurait des actions chimiques suivant la même loi, lorsque le liquide est une substance composée. A une température quelconque, il y aurait dans l'eau, par exemple, une tendance à la séparation des atomes d'hydrogène et d'oxygène, et une décomposition superficielle; puis les gaz mis en liberté, acquérant une certaine tension ou force élastique, s'opposeraient à ce que la décomposition continuât, et un certain état d'équilibre s'établirait. Plus la température est élevée, plus la quantité d'eau décomposée serait considérable, et enfin à une température assez élevée, toute l'eau serait décomposée. La tension des gaz mis en liberté croîtrait rapidement avec la température.

A côté d'un phénomène quelconque de vaporisation, il y aurait ainsi, d'après M. Deville, un phénomène analogue de dissociation. A l'ébullition de l'eau sous la pression ordinaire, qui se fait à 100° , correspondrait la dissociation totale du même liquide sous la même pression, laquelle se ferait à $2\,500^{\circ}$ environ. A la condensation partielle de la vapeur d'eau par le refroidissement, correspondrait la réunion partielle des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans un mélange de ces gaz qu'on refroidit.

On conçoit l'importance de la nouvelle voie ou-



Fig. 12 Appareil pour la dissociation de l'oxyde de carbone

été par l'idée de la dissociation dans le domaine de la mécanique moléculaire, et déjà elle a conduit à de très belles expériences. Je citerai une de celles de M. Deville, qui est pleine d'originalité et féconde en enseignements.

Un tube de laiton est disposé dans l'axe d'un tube de porcelaine fortement chauffé (fig. 12); un courant rapide d'eau froide traverse le tube de laiton, empêche sa température de s'élever au-dessus de 10°, malgré l'énorme température du tube de porcelaine. Un courant lent de gaz oxyde de carbone traverse l'espace annulaire compris entre les deux tubes et se rend ensuite dans une solution de potasse. Au bout de quelques heures, on laisse refroidir l'appareil, on le démonte, et voici ce qu'on observe. La partie inférieure du tube de laiton est devenue de noir de fumée; la solution de potasse contient de l'acide carbonique.

Voici l'explication de ces effets. Concevons les molécules d'oxyde de carbone qui viennent toucher la paroi inférieure, chauffée au rouge blanc, du tube de porcelaine. Elles sont dissociées; c'est-à-dire les atomes de carbone et d'oxygène qui les composent se séparent.

Trois sortes d'actions chimiques pourraient avoir lieu. Le carbone et l'oxygène devenus libres pourraient en refroidissant plus tard se réunir de nouveau, et reformer des molécules d'oxyde de carbone; la dissociation serait ainsi temporaire et ne laisserait aucune trace visible. Ou bien, l'oxygène

libre, rencontrant l'oxyde de carbone non décomposé dans certaines régions moins chaudes, mais non assez froides, se combinerait avec lui; les atomes de l'oxygène se précipiteraient sur les molécules d'oxyde de carbone, et les transformeraient en molécules d'acide carbonique; dans ce cas des atomes de carbone restés libres pourraient se déposer, en constituant des molécules de charbon; ce serait le résultat qui a été observé. Ou bien enfin, ce carbone rencontrant quelque part à une température convenable l'acide carbonique, le décomposerait et produirait la réaction suivante : les atomes du carbone s'unissant à une partie des atomes d'oxygène contenus dans l'acide formeraient des molécules d'oxyde de carbone, et le reste des atomes de l'acide formerait aussi de l'oxyde de carbone; finalement la dissociation aurait été suivie de la reformation de l'oxyde de carbone et ne laisserait aucune trace visible.

La première et la troisième des opérations que nous venons de décrire doivent s'accomplir dans l'expérience de M. Deville; mais, grâce à l'ingénieuse disposition de l'appareil, la seconde opération a pu s'accomplir aussi, et voilà comment la dissociation nous est révélée.

Les molécules d'oxyde de carbone situées dans la partie inférieure du tube de porcelaine se sont rapidement élevées après leur décomposition, parce qu'elles ont perdu de la densité; les atomes de carbone ont alors rencontré la surface inférieure du

tube de laiton ; brusquement refroidis, ils se sont précipités les uns sur les autres, et ont formé les molécules de noir de fumée ; de là le dépôt observé sur le tube. Quant à l'oxygène, il a subi en continuant sa route, entraîné par le courant d'oxyde de carbone, la transformation en acide carbonique. L'artifice consiste à refroidir brusquement les produits de la dissociation pour les empêcher d'entrer dans de nouvelles combinaisons. C'est la difficulté de séparer ces produits qui a empêché jusqu'à présent les chimistes d'observer ces phénomènes, et tout porte à croire que dans la suite on les reconnaîtra dans une foule de circonstances.

VIII. Analogie de l'attraction moléculaire et de la gravitation universelle.

La relation qui existe entre la dissociation et la vaporisation a pour conséquence évidente une relation entre leurs causes. Au lieu de regarder l'affinité comme une force particulière, ayant des lois spéciales, il est plus simple de chercher à la déduire de l'attraction plus générale qui s'exerce entre deux masses très-petites, très-voisines l'une de l'autre. Tous les phénomènes moléculaires paraissent aujourd'hui dus à une même cause ; cette cause a un caractère analogue à celui de la gravitation ; elle a pour effet une attraction

mutuelle, qui a toujours la même valeur pour deux masses données, placées à la même distance l'une de l'autre. On peut donc dire que l'attraction moléculaire est une force d'intensité invariable.

L'affinité ne dépend pas, il est vrai, des masses atomiques seules et de leurs distances; elle dépend encore de la nature des corps, de sorte qu'un atome d'Hydrogène, par exemple, n'attire pas également une masse donnée d'oxygène ou de chlore. Il y a donc une différence notable entre la loi d'attraction physique et la loi d'attraction chimique. Mais tout porte à croire que le dernier genre d'attraction moléculaire résulte de l'intervention d'une autre force, qui est sans doute l'Électricité; une telle force jointe à la force newtonienne ne pourrait-elle pas expliquer l'affinité?

Le jour où l'on pourra calculer la valeur de l'attraction moléculaire à l'aide de la masse et de la vitesse des molécules, comme on sait le faire pour les corps célestes, l'œuvre de Newton aura été complétée. Il est probable qu'une même formule servira au calcul de l'action mutuelle de deux astres, aussi bien qu'à celui de l'action mutuelle de deux molécules, et, grâce à une telle synthèse, il sera donné à l'homme de voir l'intérieur des corps, comme il voit aujourd'hui les profondeurs de l'univers. Sans doute cette vue sera bien incomplète; des ombres épaisses cou-

vriront toujours un grand nombre de points du tableau ; mais quelle que soit l'audace des entreprises humaines, avouons humblement qu'il ne nous appartient pas de jouir en ce monde de toutes les splendeurs de la création.

CHAPITRE IV

LA CHALEUR

I. Origine mécanique de la chaleur.

Lorsqu'un corps tombe sur le sol et ne rebondit pas, il subit une modification que nous caractérisons par le mot *échauffement* dans le langage ordinaire, par le mot *élévation de température* dans le langage scientifique. Le premier mot est l'indication d'une sensation particulière que nous éprouvons en touchant le corps ; le second représente un effet purement physique auquel le sens du toucher ne concourt pas. Voici quel est cet effet : un thermomètre étant mis en contact avec le corps, on voit le mercure monter dans la tige de l'instrument ; on compte le nombre des divisions de l'échelle que le sommet de la colonne a parcourues, et ce nombre mesure l'*élévation de la température*.

Nous avons dit précédemment qu'une balle de plomb serait ainsi portée à la température de l'eau bouillante, qui correspond à 100° du thermomètre centigrade, si elle tombait d'une hauteur de 1275 mètres. Si elle tombait d'une hauteur supérieure à 4300 mètres, à peu près la hauteur du mont Blanc, elle fondrait. Semblablement, une balle de fer qui tomberait d'une hauteur de 48 kilomètres environ serait portée à 1000° , et, par conséquent, serait chauffée au rouge et paraîtrait incandescente après le choc, elle serait donc à la fois chaude et lumineuse. On obtiendrait le même effet en donnant à la balle, par un moyen quelconque, une vitesse de 974 mètres, et l'arrêtant subitement par un obstacle non élastique.

Ces résultats sont indépendants de la masse du corps, et, par conséquent, une molécule de fer qui perdrait subitement, dans une circonstance quelconque, une vitesse de 974 mètres, atteindrait la température de 1000° et deviendrait lumineuse.

L'attraction moléculaire est capable d'imprimer de telles vitesses aux particules des corps, et quand ces vitesses sont détruites, sans que le travail moteur qu'elles représentent soit transmis à d'autres corps, il y a création de chaleur et de lumière.

II. Équivalence de la chaleur et du travail mécanique. — En quoi consiste le frottement.

Ces exemples font comprendre comment une même loi règle la production de la chaleur et de la lumière par le choc et par les actions moléculaires. Quelques notions préliminaires nous permettront de comprendre cette loi, qui est peut-être la plus grande découverte de la physique moderne, et qui sert de base à *la théorie mécanique de la chaleur*.

On a vu dans le chapitre II qu'un corps peut perdre sa vitesse en la transmettant en quelque sorte à un autre corps, de sorte que le travail résistant de ce dernier soit égal au travail moteur du premier. On peut dire que le corps qui perd de la vitesse *perd du travail*, et que celui qui gagne de la vitesse *gagne du travail*. L'effet est mesuré par le travail, suivant les règles de la mécanique; et cette quantité s'évalue en kilogrammètres¹. En se plaçant à un autre point de vue, on dit encore que le corps *dépense du travail* en perdant de la vitesse, et *produit du travail* en donnant de la vitesse à un autre corps. Enfin, la *transmission du travail* d'un corps à un autre désigne l'opération prise dans son ensemble, sans qu'on ait à se figurer le détail de l'opération.

¹ Voyez page 26.

Lorsque le travail transmis est plus petit que le travail dépensé, on dit qu'il y a *perte de travail*. C'est alors que la *chaleur* peut *apparaître*.

Le mot *chaleur* désigne ici un certain effet mesurable, sans qu'on ait à s'occuper de la cause ou force qui le produit. Un corps qui s'échauffe gagne de la chaleur, ce qui signifie qu'il acquiert une certaine activité ou *énergie* qui le rend apte à certains phénomènes. Prenons 1 kilogramme d'eau à la température zéro, c'est-à-dire dans un état défini par le thermomètre, et chauffons-le jusqu'à ce qu'il ait la température de 1° ; la quantité de chaleur donnée à cette eau est ainsi parfaitement définie; nous la prenons pour unité, et nous l'appelons *calorie*. Cette quantité, répétée plusieurs fois, donnera une quantité de chaleur plus grande, qui sera mesurée par un certain nombre de calories. On apprend en physique à mesurer ainsi les quantités de chaleur.

On comprendra dès lors le sens des expressions suivantes. Un kilogramme de plomb est porté de la température zéro à la température de 100° , quand on lui donne 3 calories; il est porté à 200° environ, quand on lui donne 6 calories.

Nous pouvons maintenant énoncer le principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur.

Lorsqu'un corps perd de la vitesse, sans produire un travail égal au travail dépensé, et qu'il crée de la chaleur, le travail anéanti est proportionnel à la quantité de chaleur créée.

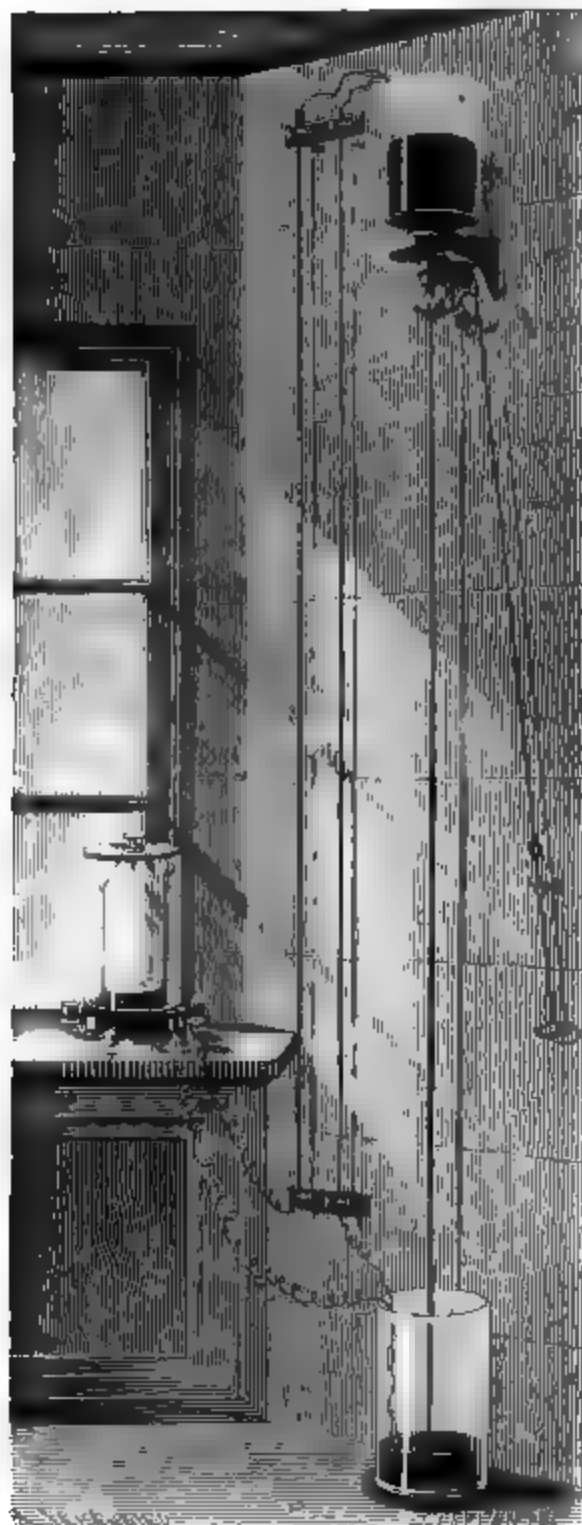


Fig. 15. — Chaleur produite par la chute du mercure.

Expliquons cette loi sur un exemple.

Un kilogramme de plomb tombe d'une hauteur de 1275 mètres, sans surmonter aucune résistance; il rentre au repos en choquant le sol, sans transmettre aucun mouvement visible aux corps environnants; il crée alors 3 calories. Si ce même corps tombait d'une hauteur double, il créerait dans les mêmes circonstances 6 calories, et ainsi de suite.

Dans le premier cas, le travail anéanti se-

rait de 1275 kilogrammètres pour 5 calories créées. Divisons 1275 par 5, et nous aurons le travail qui correspondrait à 1 calorie. Nous trouvons 425 : ce serait la mesure du travail qui est anéanti, lorsque le corps crée 1 calorie.

L'expérience n'a pas été faite dans les conditions où nous nous sommes placés pour donner un exemple; mais un grand nombre d'observations nous apprennent que, si on la tentait, les choses se passeraient comme nous l'avons dit. Les observations faites sur une aussi grande échelle ne sont pas d'ailleurs susceptibles d'une précision suffisante, et les physiciens ont imaginé d'autres méthodes dont l'exactitude ne laisse rien à désirer, et qui résolvent parfaitement la question. Je me contenterai d'indiquer une manière d'opérer qui se prête particulièrement à la démonstration, à cause de sa simplicité.

On dispose à une hauteur de 3 ou 4 mètres un vase qui contient du mercure et qui est fermé par un robinet, muni d'un levier, afin qu'on puisse aisément l'ouvrir et le fermer sans s'élever à cette hauteur. Sur la même verticale, au-dessous de ce vase, on place un second vase de fer mince (fig. 15), et contenant aussi du mercure. On établit un circuit thermo-électrique, à l'aide de deux soudures plongeant respectivement dans le mercure de chacun des vases et d'un galvanomètre. On s'assure d'abord par la position de l'aiguille du galvanomètre de l'égalité de température de ces deux vases,

et on l'établit si elle n'a pas lieu. Puis on ouvre le robinet ; le mercure tombe dans le vase inférieur, et y perd la vitesse qu'il avait acquise pendant la chute, sans produire aucun travail appréciable. Immédiatement l'aiguille du galvanomètre entre en mouvement et indique que le vase inférieur s'échauffe graduellement. On conçoit qu'il soit possible de mesurer l'élévation de la température, et d'en déduire suivant les règles de la physique le nombre de calories créées. Quant au travail anéanti, on l'obtient en multipliant le poids du mercure tombé par la hauteur de chute.

Il y a un grand nombre de circonstances autres que le choc dans lesquelles un corps en mouvement peut perdre de la vitesse et créer de la chaleur ; je citerai le frottement, qui peut produire beaucoup de chaleur et de lumière, dont nous avons journellement des exemples très-frappants. Il y a longtemps qu'on avait observé que le frottement est accompagné d'une perte de travail. Dans toutes les machines destinées à transmettre le travail, il y a des pièces qui se touchent en se mouvant avec des vitesses différentes : ainsi les tourillons des roues tournent dans des coussinets qui sont habituellement fixes. Toujours le travail moteur surpasse le travail résistant effectivement recueilli. Par exemple, avec un treuil, le travail qui correspond à la descente du poids moteur est toujours supérieur au travail qui correspond à l'élévation du fardeau. Aussi il serait impossible que le fardeau agissant

comme puissance redescendit à son point de départ, en relevant le poids moteur, devenu résistance, à sa position primitive. C'est en cela que consiste l'impossibilité du mouvement perpétuel.

On disait que le frottement consommait du travail, et que le travail moteur se transformait en partie en travail résistant utile, en partie en travail de frottement. On arrivait ainsi à envisager le frottement comme l'effet d'une force particulière, qu'on appelait *résistance passive*. Une observation plus attentive des phénomènes du frottement a fait rejeter l'introduction de ce genre de force dans la science. On peut bien trouver dans l'usure des corps frottants une partie du travail perdu ; car cette usure est l'arrachement des particules des corps, et l'attraction moléculaire a été surmontée, comme une résistance ; il y a donc réellement dans cette opération un certain travail produit, mesurable en kilogrammètres. Ce travail est relativement peu considérable, et il n'atteint pas la valeur de tout le travail anéanti. Mais il y a une production de chaleur qui est proportionnelle à la perte de travail, comme l'ont montré en 1857 les expériences de M. G. A. Hirn, et cette proportionnalité n'est plus contestée aujourd'hui. Il y a donc entre le travail perdu et la chaleur créée un rapport *de cause à effet*, et l'expression la plus simple du fait observé est la *conversion du travail en chaleur*.

III. Équivalent mécanique de la chaleur.

On conçoit que ce genre d'expériences ait pu conduire à un nombre mesurant la quantité de travail qui peut être convertie en une calorie. Les nombres obtenus par divers physiciens, à l'aide de diverses méthodes, diffèrent peu les uns des autres, et peu de ceux qu'on obtient en observant d'autres modes de production de la chaleur par le travail, tel que le choc des corps. Les différences sont dues à l'incertitude des observations, et à une complication de circonstances qu'il est souvent impossible d'éviter, et dont il est difficile de tenir compte avec une précision suffisante.

La comparaison de tous ces nombres permet d'adopter un nombre limite, qui représente la véritable quantité de travail correspondant à une calorie, et qui suppose la conversion opérée dans les circonstances les plus simples. On appelle ce nombre *équivalent mécanique de la chaleur*. Sa valeur provisoire est 425 kilogrammètres.

On doit naturellement se demander si le principe réciproque du précédent est vrai ; si la chaleur peut être convertie en travail, de même que nous venons de voir le travail convertible en chaleur.

Tout le monde sait que la chaleur sert à mettre en mouvement les machines à vapeur, qu'un corps qui se dilate en s'échauffant peut surmonter la ré-

résistance d'un obstacle; qu'un solide fond, qu'un liquide se vaporise par l'action de la chaleur. Tous ces effets sont des exemples de travail résistant produit. Avec une machine à vapeur nous élevons un fardeau; le poids de ce fardeau multiplié par son élévation donne la mesure du travail gagné; de l'air renfermé dans une vessie close et échauffé écarte les parois de l'enveloppe, et par conséquent surmonte la résistance de l'atmosphère, qui est de 1 kilogramme environ par centimètre carré de surface; si chaque centimètre de la vessie est écarté de 1 centimètre, on a un travail gagné, mesuré par $\frac{1}{100}$ de kilogrammètre; si la surface totale de la vessie a 1000 centimètres carrés, le travail total est de 10 kilogrammètres. Enfin dans la fusion et la vaporisation les molécules sont séparées les unes des autres, l'attraction moléculaire agit comme résistance, de même que la pesanteur quand on élève un poids; ces opérations constituent donc encore du travail gagné.

Il est donc certain que la chaleur sert à la production du travail; mais cela ne nous autorise pas à dire que la chaleur est convertie en travail. Pour que cette assertion soit légitimée, il faut prouver que la chaleur est réellement anéantie, lorsque le travail mécanique est gagné.

Tel est justement le fait démontré expérimentalement par M. G. A. Hirn, dès 1856¹; il n'est pas

¹ Bulletin 133 de la Société industrielle de Mulhouse — Exposition de la Théorie mécanique de la chaleur Paris, 1862.

plus contestable aujourd'hui que le précédent.

M. Hirn a expérimenté sur la machine à vapeur : la filature de la maison Haussmann, Jordan, Hirn et C^e, au Logelbach (Haut-Rhin), est devenue le foyer de recherches scientifiques remarquables, qui ont valu à leur auteur une réputation européenne. Hommage soit rendu à l'homme dont l'esprit sait résister aux agitations d'une grande entreprise industrielle, et se livrer, aux heures de loisir, aux nobles spéculations qui font la véritable grandeur de l'humanité !

L'usine est le laboratoire ; des machines de 100 chevaux-vapeur sont les instruments : on mesure le poids de charbon consumé sur la grille de la chaudière ; on en déduit par le calcul la quantité de chaleur donnée à l'eau et à la vapeur. On mesure le poids, la température de l'eau injectée dans le condenseur ; le poids et la température de l'eau qui sort du condenseur, et qui provient de la précédente et de la vapeur liquéfiée après son passage dans le cylindre de la machine. Ces mesures servent à calculer la chaleur dégagée pendant la liquéfaction de la vapeur ; on fait les corrections nécessaires pour tenir compte de toutes les circonstances accessoires qui accompagnent cette expérience gigantesque, et finalement on a deux nombres de calories, l'un mesurant la chaleur prise au foyer par un kilogramme de vapeur, l'autre la chaleur restituée dans le condenseur par le même poids de vapeur. Quel rapport présentent ces nombres ?

Il y a quelques années un savant eût répondu très-probablement : *Ces deux nombres sont égaux.* L'état de la science autorisait cette réponse.

Eh bien, M. Hirn trouve que le premier est plus grand, toujours plus grand que le second

D'autre part, on mesure le travail utile produit par la machine, on calcule le travail qui provient du passage dans la machine du kilogramme de vapeur ; on trouve que ce travail est toujours proportionnel à la différence des deux nombres de calories.

Donc il y a disparition de chaleur lorsque la chaleur sert à produire du travail, et l'on peut dire qu'elle est convertie en travail dans la machine à vapeur.

Voilà un nouveau principe introduit dans la science. L'expérience de M. Hirn en est la première démonstration éclatante, et, depuis, toutes les observations la confirment et nous autorisent à énoncer comme une vérité physique la loi suivante :

Lorsque la chaleur est employée à produire du travail, à l'aide d'un corps quelconque, il y a disparition d'une quantité de chaleur proportionnelle au travail produit ; à chaque calorie disparue correspondent 425 kilogrammètres gagnés.

Les deux principes que nous avons formulés se résument dans un principe unique, plus général : *la chaleur et le travail mécanique sont des quantités équivalentes.*

IV. L'attraction moléculaire dans l'eau. — La chaleur de combinaison.

Ce principe établit un lien remarquable entre les phénomènes les plus dissemblables en apparence; il resserre encore le lien qui existe entre la gravitation et l'attraction moléculaire.

Considérons, en effet, 1 kilogramme d'eau, et suivons les diverses transformations qu'il peut subir.

A l'état de glace à la température zéro, il exige 79 calories pour fondre; cette chaleur disparaît dans l'opération, et un travail moléculaire équivalent est produit, si l'on suppose qu'il n'y ait pas de résistance extérieure faisant obstacle au changement de volume qui résulte du changement de position des molécules. Ce travail est le même que celui de 1 kilogramme élevé à une hauteur de 33575 mètres.

A l'état de liquide à 100°, notre kilogramme d'eau exige 536 calories pour se réduire en vapeur sous la pression d'une atmosphère. C'est ce qui aurait lieu si on renfermait l'eau dans une enveloppe imperméable, flexible comme une vessie, et suffisamment grande. Cette enveloppe, ne contenant que l'eau d'abord liquide et étant parfaitement close, serait d'abord réduite au volume d'un litre par la pression de l'atmosphère; puis, à mesure que la vapeur se produirait, l'enveloppe se gonflerait et finirait par atteindre un volume 1700 fois plus

grand. La pression de la vapeur serait toujours égale à celle de l'atmosphère pendant le gonflement.

Quels sont les travaux produits? Il y a d'abord l'écartement des molécules, représentant un travail moléculaire analogue à celui de la fusion; mais il y a, en outre, le travail de la résistance de l'atmosphère, qui est graduellement surmontée. Ces deux travaux sont distingués par les épithètes *intérieur*, donnée au premier, et *extérieur*, donnée au second : il est aisé de les calculer.

Le travail extérieur est celui de 1 kilogramme élevé à 17568 mètres de hauteur; on le calcule d'après la règle donnée précédemment, en multipliant l'accroissement du volume par la pression de l'atmosphère sur l'unité de surface. On connaît ensuite le travail total qui équivaut à 536 calories : c'est celui d'un kilogramme élevé à l'énorme hauteur de 227800 mètres.

D'après notre principe, les 536 calories ont disparu dans l'opération et ont été converties en travail mesuré par le nombre précédent. Sur cette quantité de travail, 17568 kilogrammètres représentent le travail extérieur, et la différence 210232 mesure le travail intérieur. Ainsi, le travail moléculaire, dans la vaporisation de l'eau à 100°, est celui de 1 kilogramme élevé à 210232 mètres; il est environ 12 fois le travail extérieur.

Inversement, 1 kilogramme de vapeur qui se liquéfie dans les mêmes circonstances produit autant de chaleur que la chute de 1 kilogramme tombant sur

la terre d'une hauteur de 227800 mètres ; et la congélation de 1 kilogramme d'eau à zéro équivaut à une chute de 33575 mètres. Finalement, les deux opérations réunies équivalent à une chute de plus de 261 kilomètres. Une pierre pesant 1 kilogramme qui tomberait du sommet du mont Blanc ne produirait qu'un effet 70 fois moindre.

La puissance de l'attraction moléculaire est encore plus grande dans les actions chimiques.

Pour obtenir 1 kilogramme d'eau, il faut combiner 111 grammes d'hydrogène et 889 grammes d'oxygène environ. Pendant la combinaison, les atomes de ces substances se précipitent les uns contre les autres, et de leur collision résulte la création de 5800 calories. Cette quantité de chaleur équivaut à la chute de 1 kilogramme de la hauteur de 1600 kilomètres (400 lieues environ). Si l'on considère combien est petite la masse d'un atome, on voit combien doit être énorme la vitesse qu'il perd, quand la combinaison s'opère. Aussi la chaleur créée est-elle assez intense pour qu'il y ait production de lumière.

Lorsque des collisions semblables à celles que nous venons de décrire s'accomplissent et se succèdent dans une portion de l'espace, cette portion est une *source de chaleur*; elle devient *source de lumière*, quand la vivacité de la collision est suffisamment grande. C'est ainsi que la flamme de l'hydrogène, dans l'expérience de la *lampe philosophique* (fig. 14), est le lieu d'une collision entre les atomes de l'hydro-

ène qui sort du flacon et ceux de l'oxygène atmosphérique. L'eau qui résulte de cette collision s'élève dans l'air, à l'état de vapeur invisible, et s'y mêle mesure qu'elle se produit ; la réaction du zinc, de l'eau, de l'acide sulfurique que renferme le flacon, renouvelle sans cesse l'hydrogène ; il avive la

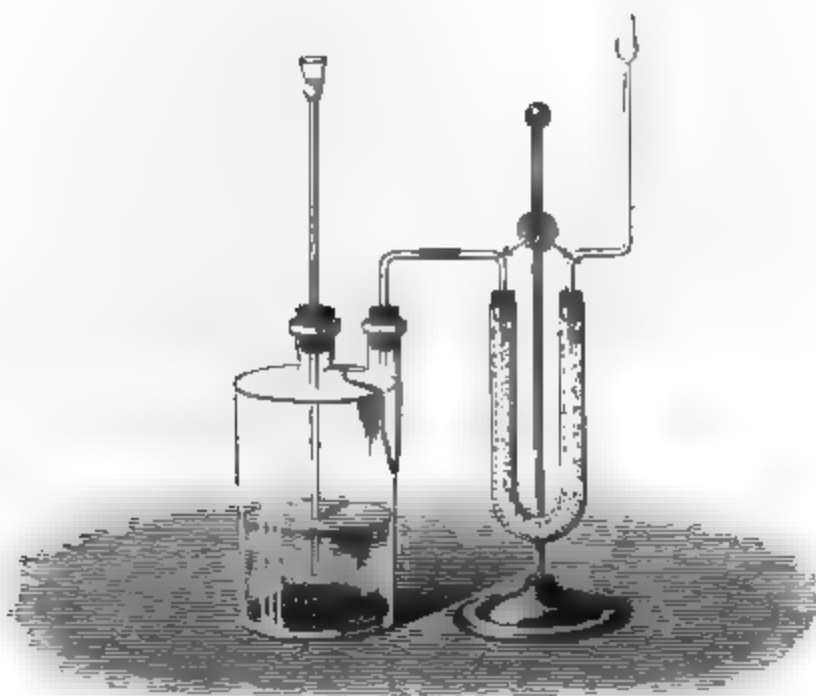


Fig. 14. - Lampe philosophique.

lamme, s'y transforme en eau, de sorte que la collision est incessamment renouvelée à la même place. C'est à cette place que nous voyons la lueur que nous appelons flamme. Les atomes sont toujours fortement chauffés, lorsqu'ils s'y trouvent, puis ils s'élèvent, se refroidissent et sont remplacés

par d'autres atomes qui se comportent comme eux.

Notre principe s'applique encore à la décomposition chimique, qui est une opération inverse de la combinaison. Les atomes dissemblables sont alors séparés les uns des autres ; leur attraction mutuelle joue le rôle d'une résistance, qui est surmontée par une puissance extérieure, et par suite leur séparation est l'accomplissement d'un travail résistant.

Nous avons dit que la chaleur était capable de dissocier l'eau, de la décomposer. En vertu de notre principe, il y a disparition d'une quantité de chaleur équivalente au travail de séparation des atomes d'oxygène et d'hydrogène, et de même que dans la formation de 1 kilogramme d'eau 5800 calories apparaissent, de même dans la décomposition de ce poids d'eau 5800 calories disparaissent. L'opération équivaut à l'élévation de 1 kilogramme à 400 lieues de hauteur.

On peut faire des calculs analogues aux précédents pour tous les corps composés. Il y a pour chacun d'eux une *chaleur de combinaison* et un *travail moléculaire* qui lui sont propres.

Les développements que nous avons donnés jusqu'ici, ont pour objet d'établir une relation précise entre la gravitation, l'attraction moléculaire et la chaleur. Mais il n'est pas question de la nature des causes qui déterminent les phénomènes. Le mot *chaleur* désigne simplement un certain effet, me-

surable à l'aide d'une unité arbitraire, la calorie. Il n'y a pas d'autres considérations à introduire en physique, lorsqu'on cherche seulement les lois numériques des phénomènes, et leur enchaînement. Lorsque nous disons, sur 100 calories employées par un corps, 10 sont conservées dans le corps (chaleur sensible), 20 ont été converties en travail extérieur, le reste a été converti en travail intérieur, nous exprimons un fait d'expérience, résultat direct ou indirect des observations ; nous ne voulons pas figurer cette chaleur, lui assigner une forme, une manière d'être déterminée. Son essence est tout à fait en dehors de la question.

Tel est le caractère fondamental de la *Théorie mécanique de la chaleur*, caractère qui appartient aussi à la théorie de la gravitation. Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail est l'expression d'une vérité physique, comme le principe de l'attraction newtonienne, et on s'en sert pour enchaîner les phénomènes du même ordre, sans chercher à se figurer aucun agent particulier.

Nous continuerons notre exploration, en suivant la même méthode, et évitant toute hypothèse sur la nature de la chaleur. Nous montrerons en quoi ses effets diffèrent de ceux de l'attraction.

V. Conservation de l'énergie.

Imaginons deux corps séparés de tous les autres corps de l'univers ; s'ils n'ont pas la même température, ils agissent l'un sur l'autre, sans qu'il résulte de cette action mutuelle aucun mouvement visible. Le corps dont la température est la plus élevée perd de la chaleur ; l'autre en gagne une quantité égale, et alors l'action mutuelle cesse ; les deux corps sont à la même température. Cette tendance à l'équilibre est caractéristique, et jusqu'à ce que la chaleur soit équilibrée entre les corps, certaines modifications corrélatives s'accomplissent dans leur intérieur.

Nous connaissons déjà quelques-unes de ces modifications. Dans le corps qui se refroidit, les molécules obéissent à leur attraction mutuelle, et le travail qu'elles dépensent est converti en chaleur. De plus, si le corps se contracte par l'effet du déplacement des molécules, comme cela a lieu le plus souvent, et s'il est soumis à une pression sur sa surface, par exemple à celle de l'atmosphère, il y a un travail extérieur dépensé, qui est aussi converti en chaleur. La chaleur provenant de ces deux origines, et une certaine quantité de chaleur qui existait antérieurement dans le corps l'abandonnent.

Dans le corps qui s'échauffe, les modifications sont inverses. Les molécules sont déplacées en sens contraire de leur attraction mutuelle, de sorte qu'il

il y a un travail intérieur produit, et une quantité de chaleur équivalente anéantie. En outre, si le déplacement moléculaire donne lieu à une dilatation, et si le corps supporte une pression extérieure, telle que celle de l'atmosphère, il y a un travail extérieur produit, auquel correspond la disparition d'une seconde quantité de chaleur. Enfin, la chaleur contenue dans le corps, et que nous avons appelée chaleur sensible, augmente. La somme de ces trois quantités de chaleur est précisément égale à la chaleur totale qui a abandonné le premier corps, lorsque l'équilibre de température est atteint.

La chaleur créée par le corps et la chaleur sensible qu'il a perdue, se retrouvent donc finalement dans le second, en partie à l'état de chaleur sensible, en partie sous forme de travail mécanique. Si nous recourons à une expression, qui désigne aussi bien la chaleur que le travail, l'action mutuelle des deux corps peut être formulée très-simplement.

Nous appellerons désormais *énergie*, une quantité de chaleur, ou une quantité de travail, et si nous voulions représenter en nombres une quantité d'énergie, nous n'aurions qu'à multiplier le nombre de calories qui mesure la chaleur par 425, et à évaluer le travail en kilogrammètres, comme précédemment; l'unité d'énergie serait alors le kilogrammètre.

Voici maintenant un moyen de formuler l'action mutuelle de deux corps à des températures diffé-

rentes. L'énergie du corps chaud *diminue* graduellement, et celle du corps froid *augmente* de la même quantité, jusqu'à ce que les corps aient atteint la même température.

Par conséquent, l'énergie totale du système des deux corps ne change pas. Tel est le principe de la conservation de l'énergie, qui unit par un lien mathématique les modifications calorifiques des corps, et celles qui ont pour cause l'attraction.

Nous avons pris pour exemple deux corps seulement. On conçoit que ce cas soit irréalisable dans la nature. Tous les corps de l'univers agissent les uns sur les autres, et il est probable que ces actions s'opposent à ce qu'ils puissent atteindre la même température. Une admirable harmonie règle toutes ces actions, et chacune des lois que nous formulons n'est qu'une subdivision de la loi universelle qui échappe à l'investigation humaine. Aussi ne devons-nous pas tirer de ces lois des conséquences relatives à l'univers, sans la plus grande prudence. Les lois connues doivent se combiner avec tant d'autres que nous ne soupçonnons même pas, qu'on s'exposerait aux plus grandes erreurs en voulant résoudre à l'aide de ces lois seules des problèmes tels que celui de l'avenir des corps célestes. Quelques-unes de nos lois physiques peuvent avoir pour conséquence l'égalité de température de tous les corps, c'est-à-dire un repos effrayant pour notre imagination, sans que cette conséquence, appuyée sur un trop petit nombre de données, ait la moindre

obabilité. Elle n'est ni une conjecture, ni une hypothèse ; c'est simplement un jeu de l'esprit, solution d'un problème semblable aux mille problèmes que pose le mathématicien.

Certains phénomènes naturels peuvent présenter des circonstances telles que la loi de la conservation de l'énergie s'applique à la chaleur et au travail avec une approximation suffisante. Cela résulte de ce que certaines circonstances sont prépondérantes, et que les autres sont négligeables. C'est alors que cette loi présente une très-grande utilité, puisqu'elle peut suffire à l'explication et à l'interprétation numérique du phénomène ; on en fait usage fréquemment dans la théorie de la chaleur.

Pour donner un exemple de l'application de cette loi, nous prendrons la machine à vapeur.

VI. Comment la machine à vapeur produit du travail.

Sur la grille de la chaudière brûle le charbon : ses atomes s'unissent à ceux de l'oxygène atmosphérique et il y a une dépense d'énergie, sous forme de chaleur. Une partie de cette chaleur est gagnée par les corps environnants, par les parois du foyer, par les gaz qui sortent de la cheminée, etc. ; elle est perdue pour la machine et tous les efforts des ingénieurs tendent à la diminuer le plus possible. Le reste de cette énergie passe dans l'eau de la chaudière. Elle y est employée à échauffer et à va-

poriser l'eau. La meilleure chaudière est celle qui prend au foyer la plus grande quantité d'énergie. Son rendement est le rapport de cette quantité à la quantité totale d'énergie développée par le combustible; elle se traduit pour l'industriel par le poids de la vapeur d'eau produite par kilogramme de charbon brûlé.

Suivons cette vapeur dans la machine. En traversant le cylindre et poussant le piston, l'énergie de la vapeur se transmet en partie aux outils par l'intermédiaire des organes mécaniques, tige, balancier, bielle, manivelle, etc., en partie aussi aux pièces qui soutiennent les organes et dirigent leurs mouvements, en partie enfin au condenseur et aux corps environnants sous forme de chaleur.

De la transmission de la première partie résulte le travail utile; de la transmission de la seconde résultent les trépidations, les chocs, les frottements. La meilleure machine est celle où cette portion est la plus petite. Son rendement est le rapport de la première partie à la somme des deux premières. L'indicateur de Watt sert à mesurer cette somme; le frein donne l'énergie utilisée.

Enfin la troisième partie, celle qui est transmise sous forme de chaleur n'est d'aucune utilité pour le fonctionnement des outils; mais on ne peut l'éviter et tous les efforts tendent à la rendre la plus faible possible. Nos connaissances exactes sur ce point ne datent que d'hier. La théorie mécanique de la chaleur démontre que dans une machine à vapeur à

10 atmosphères, l'énergie ainsi perdue ne peut être inférieure aux $\frac{3}{5}$ de l'énergie totale gagnée par la vapeur dans la chaudière, et elle permet de calculer ce genre de perte, quelle que soit la pression. La perte diminue, quand la pression augmente, mais sans jamais s'annuler ; au-dessus de 20 atmosphères, elle est encore supérieure à $\frac{1}{2}$.

La machine à vapeur est donc loin de convertir en travail toute la chaleur qu'elle dépense. Elle fonctionne toujours plus ou moins comme un calorifère, transportant l'énergie sous forme de chaleur, sans la convertir en travail utilisable. A ce point de vue, la meilleure machine serait celle qui convertirait en travail la plus grande quantité de chaleur, de manière que le rapport de l'énergie transmise aux outils à l'énergie gagnée par la vapeur dans la chaudière fût *maximum*. Ce rapport, qu'on peut appeler *coefficient économique théorique*, se traduit par le travail utile que peut produire la machine par kilogramme d'eau vaporisée.

En tenant compte de la perte d'énergie qui s'opère dans le foyer, on peut calculer le rapport de l'énergie réellement utilisée, à l'énergie totale dépensée sur la grille, et il constitue le *coefficient économique pratique*. Il se traduit pour l'industriel par le travail utile que produit la machine par kilogramme de charbon consommé. C'est ainsi qu'une machine à vapeur qui consomme 2 kilogrammes de charbon par heure pour produire 270000 kilogrammètres (machine d'un cheval-

vapeur), n'utilise que $\frac{1}{5}$ de l'énergie que représente la combustion.

Nous voyons ainsi que l'atmosphère, le charbon, l'eau, les organes de transmission, les outils, les corps environnants prennent part aux opérations qui s'accomplissent dans la machine à vapeur. Une certaine quantité d'énergie passe du charbon à toutes les autres parties du système, et quand on considère tous ces corps dans leur ensemble, l'énergie totale reste constante : mais il y a eu des transformations d'énergie, et de la chaleur a été finalement convertie en travail. Comme cette chaleur provient du travail moléculaire dépensé dans la combustion, on peut dire que ce travail a été converti en partie en chaleur, en partie en travail visible, et que la puissance de la machine dérive réellement de l'attraction mutuelle du charbon et de l'oxygène.

Cette rapide esquisse montre bien l'usage qu'on peut faire des lois que nous avons formulées jusqu'à présent, sans qu'on ait besoin de recourir à aucune hypothèse sur la nature de la chaleur.

VII. Caractères de l'action calorifique. — Le rayonnement.

Nous pouvons déduire de l'étude précédente un premier caractère de l'action calorifique qui s'exerce entre deux corps. L'intensité de la chaleur peut varier entre des limites très-étendues dans chacun

des corps, et elle tend à s'équilibrer entre eux.

Continuons l'étude de cette action, et nous reconnaitrons à de nouveaux caractères, combien elle diffère de l'attraction.

Disposons sur une même ligne droite trois corps A, B, C, et supposons que A soit une source de chaleur, que B et C soient à la même température inférieure à celle de la source.

Si le corps B est recouvert de certaines substances, telles que le noir de fumée, la source n'agit pas sur le corps C ; celui-ci ne peut s'échauffer qu'après le corps B, par son action directe, dès qu'il existe entre B et C une différence de température. Si le corps B est un morceau de glace, noirci à sa surface, il commence par fondre, sous l'influence de la source, sans que sa température s'élève ; elle reste zéro, et comme par hypothèse C est aussi à zéro, aucune chaleur n'arrive jusqu'à lui. Il semble que le corps B soit un écran qui *cache* la source au corps C.

Mais si le morceau de glace n'est pas noirci, les choses se passent bien différemment.

La source agit directement sur le corps C à travers la glace ; son action est donc transmissible à travers certaines substances.

Taillons le corps B, de manière qu'il ait une face plane, bien polie, du côté de la source. On pourra trouver une position, du même côté, où le corps C recevra encore l'action de la source, mais cette fois ce sera par une *réflexion* sur la face polie.

Pour préciser les circonstances de ce phénomène, nous avons besoin d'une expérience, disposée convenablement.

Nous prendrons pour la source de chaleur A un

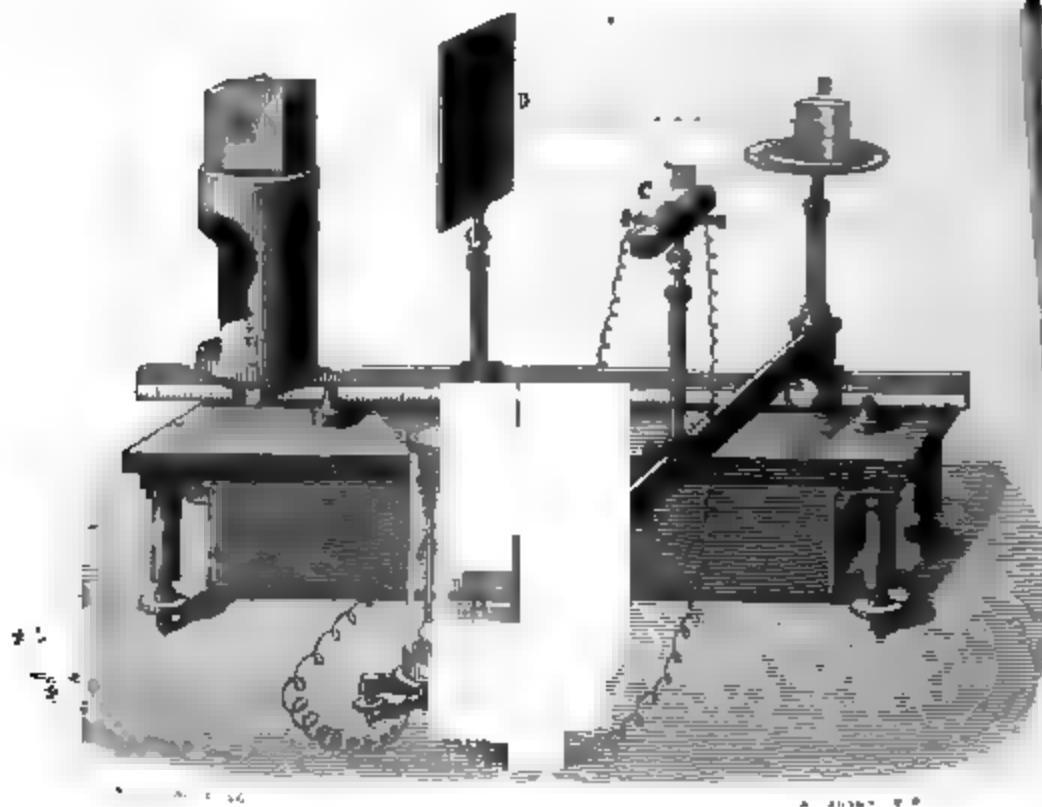


Fig. 15. — Appareil de Melloni.

vase de métal, de forme cubique (fig. 15), contenant de l'eau. Une lampe à alcool, placée au-dessous du cube et cachée aux corps B et C par un écran de métal, maintient cette eau en ébullition, à la température constante de 100° .

Le corps B sera un bloc de sel gemme ayant deux faces parallèles, parfaitement polies, placé de sorte

que l'une des faces soit tournée vers la source A, et l'autre vers le corps C. Ce bloc de sel va se comporter comme le morceau de glace ; son emploi rend l'expérience plus facile.

Enfin le corps C sera la pile thermo-électrique, ayant une face tournée vers le bloc de sel gemme. Nous savons que l'introduction de la chaleur dans cette pile est révélée instantanément par la déviation de l'aiguille du galvanomètre.

Un écran de métal D complétera l'appareil. En le mettant entre la source et la plaque de sel, on supprimera l'action de la source ; la plaque de sel et la pile prendront la température ordinaire, et l'aiguille du galvanomètre occupera une position déterminée. L'expérience est ainsi préparée. Voici maintenant ce qu'on observe.

On supprime l'écran D ; instantanément l'aiguille est déviée ; la source agit donc sur la pile à travers le bloc de sel. Cette action est presque aussi intense que si le sel n'existait pas. Car lorsque l'aiguille a atteint une déviation fixe, si on enlève le sel l'aiguille est très-faiblement déplacée, indiquant que l'échauffement de la pile augmente légèrement. Voilà la transmission de la chaleur démontrée.

On remet l'écran D ; la pile revient à la température ordinaire, et l'aiguille reprend sa position primitive. On place ensuite la pile du côté de la source, de manière qu'elle regarde la même face du sel que la source, et on règle convenablement sa position, suivant une loi connue. On enlève l'é-

cran D ; immédiatement l'aiguille du galvanomètre est déviée, mais moins loin que dans la première observation. L'action de la source sur la pile s'exerce donc par l'intermédiaire du sel, elle est réfléchie.

On comprendra sans peine qu'il soit possible de mesurer à l'aide de l'appareil précédent la chaleur que le corps B reçoit de la source, celle qu'il transmet, celle qu'il réfléchit, enfin celle qu'il conserve, et de vérifier que la première de ces quantités est égale à la somme des trois autres ; ce qui est une conséquence du principe de la conservation de l'énergie.

Ainsi se trouve démontré un caractère remarquable de l'action calorifique. Elle peut s'exercer entre deux corps, soit à travers l'épaisseur d'un troisième, par transmission, soit par réflexion à la surface de ce troisième corps.

On appelle rayonnement ce mode d'action mutuelle entre deux corps qui n'ont pas la même température, et on dit que le plus chaud des deux corps rayonne de la chaleur vers l'autre. Comme on peut supprimer le rayonnement en interposant un écran entre les deux corps, sur la droite qui les joint, on conclut que l'action calorifique s'exerce suivant cette droite, et on appelle rayon de chaleur toute droite qui va d'un corps à l'autre, lorsqu'elle est libre de tout écran qui arrête l'action.

Lorsque les parties d'un même corps ne sont pas à la même température, et qu'aucune influence extérieure n'intervient, elles échangent de la chaleur,

Comme le feraient deux corps séparés, et bientôt la température est la même dans toute l'étendue du corps. Ce phénomène porte le nom de *conductibilité*.

Il est aisé de le rattacher au rayonnement de la chaleur, en considérant que les molécules doivent agir les unes sur les autres, comme le font deux

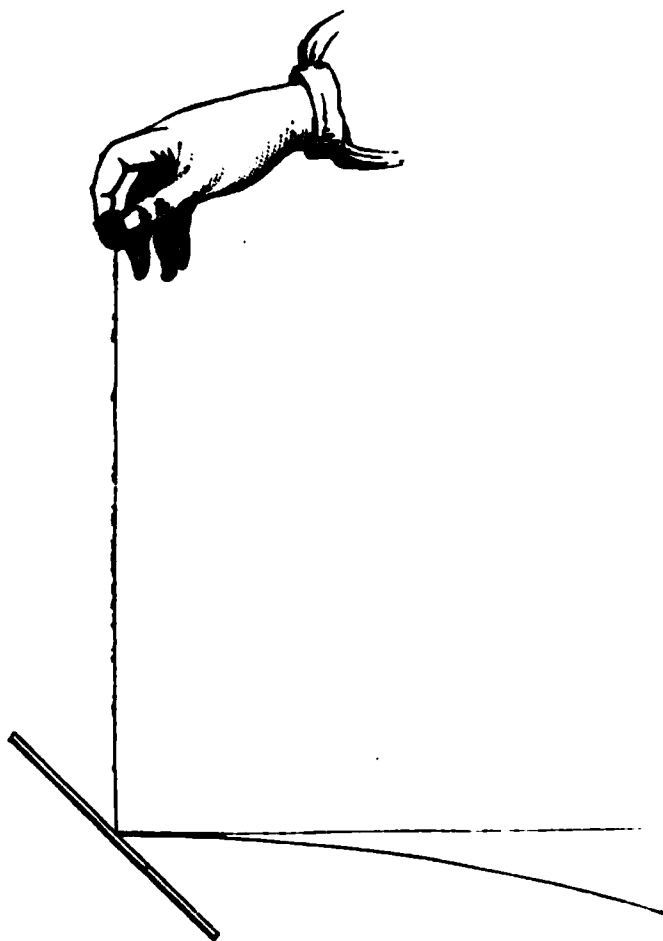


Fig. 16. — Réflexion d'une bille élastique sur un plan incliné.

corps, et rayonner la chaleur dans les intervalles qui les séparent. La conductibilité est donc due au rayonnement moléculaire, ou intérieur, et ses effets peuvent s'expliquer d'après les lois du rayonnement extérieur.

Une observation attentive de la transmission et de la réflexion de la chaleur a fait découvrir de nombreuses et remarquables analogies entre ces

phénomènes et la propagation du mouvement dans une suite de corps. Aussi la connaissance de cette propagation est-elle très-utile pour l'intelligence des lois du rayonnement. Nous ne citerons en ce moment que quelques exemples, choisis parmi les plus simples, nous proposant de revenir à cette question lorsque nous aurons étudié la lumière.

Lorsqu'une bille tombe sur un plan d'acier poli incliné à 45° sur l'horizon (fig. 16), elle rebondit suivant une direction horizontale et, soit avant, soit après le choc, elle se trouve toujours dans un même plan perpendiculaire au plan de marbre. Sans l'action de la pesanteur, elle se mouvrait uniformément en ligne droite, et tracerait dans l'espace un *rayon réfléchi*, tandis qu'en tombant elle traçait le *rayon incident*. On démontre que cet effet est une conséquence des règles connues de la mécanique. Mais la pesanteur fait décrire à la bille une courbe parabolique après la réflexion ; il est aisé de reconnaître que cette ligne courbe résulte de la loi de la réflexion, telle que nous l'avons formulée, et des lois de la pesanteur.

Plaçons une source de chaleur au-dessus du plan d'acier, à la place qu'occupait la bille avant sa chute ; nous verrons que la chaleur est réfléchie comme la bille ; car le thermomètre ne s'échauffera que s'il est mis dans la direction de l'impulsion que le choc avait donnée à cette bille.

C'est par la même loi qu'on explique l'expérience des miroirs conjugués (fig. 17). Deux miroirs sphé-

riques de cuivre, polis intérieurement, sont disposés de telle sorte que leurs centres de figure et leurs centres de courbure se trouvent sur une même ligne droite. Une grille pleine de charbons incandescents est placée sur cette droite, près de l'un des miroirs, à égale distance de son centre de figure

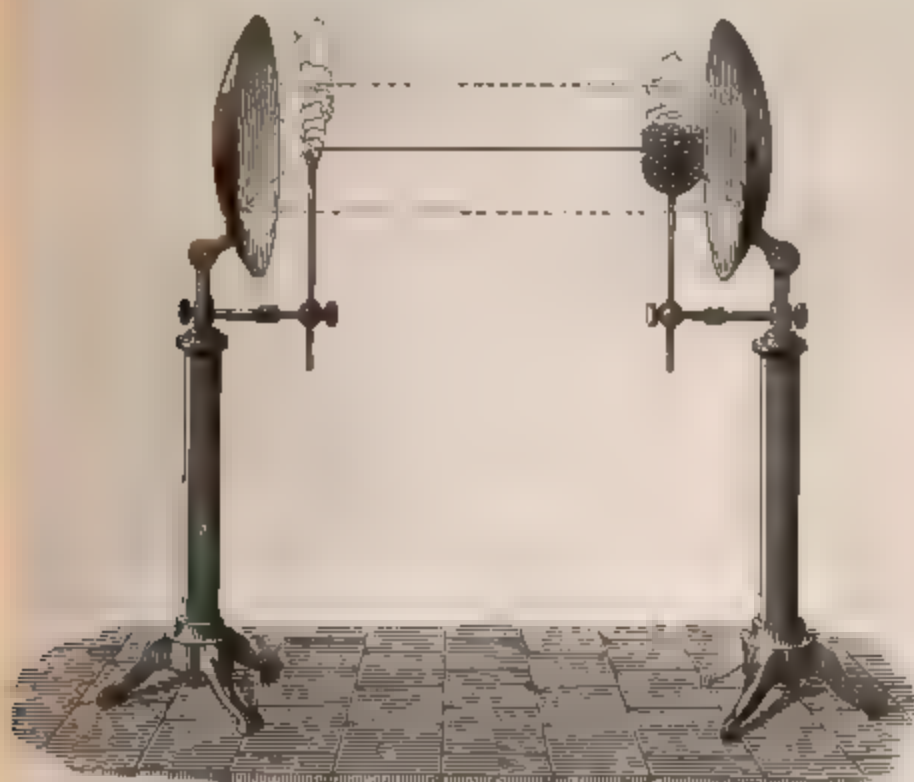


Fig. 17. — Miroirs conjugués.

et de son centre de courbure. Un morceau d'amadou ou de fulmicoton est placé suivant la même règle près de l'autre miroir, et un écran est interposé entre les deux miroirs. Cet écran arrête les rayons de chaleur que les charbons envoient à l'amadou. Dès qu'on l'enlève, ces rayons agissent et le

combustible prend feu. Si l'expérience n'est pas exactement préparée comme nous l'avons dit, elle ne réussit pas. En effet, les rayons de chaleur partant du charbon, puis réfléchis par le miroir voisin, vont tomber sur le second miroir, subissent une seconde réflexion qui les concentre au même point, et c'est en ce point seul que le combustible doit être placé, pour qu'il reçoive toute la chaleur réfléchi.

Otons maintenant les charbons, et mettons à leur place une montre ; puis appliquons l'oreille à la



Fig. 18. — Réflexion du son.

place qu'occupait précédemment l'amadou, nous entendrons distinctement le bruit de cette montre, tandis que partout ailleurs nous ne l'entendons pas. Le son se propage donc par réflexion comme la chaleur (fig. 18).

L'analogie se présente aussi dans la transmission. Tout le monde sait qu'une balle rencontrant obliquement la surface de l'eau est déviée de sa direction. On dit que le mouvement est *réfracté*. Le

son et la chaleur se réfractent aussi, en traversant les corps. Ainsi, mettons près d'une source de cha-



Fig. 19. — Lentille convergente

leur une lentille de sel gemme (fig. 19), nous trouverons de l'autre côté de la lentille un point où la

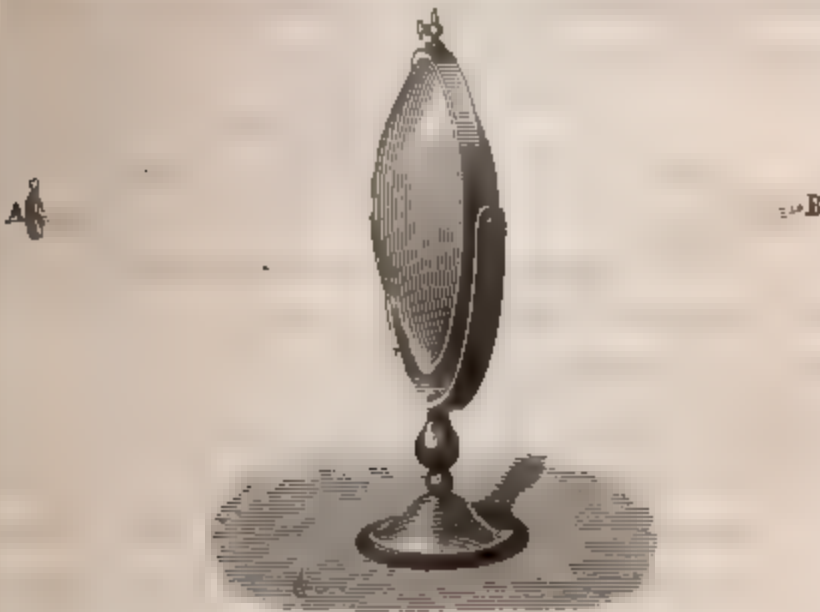


Fig. 20 — Lentille de Soudha pour la réfraction du son.

chaleur est concentrée. Le thermomètre placé en ce point s'échauffera beaucoup plus que si la lentille était enlevée.

On peut faire avec le son une expérience semblable.

On prend une sorte d'outre, formée par une membrane très-flexible comme le caoutchouc et la baudruche, et on la gonfle avec du gaz acide carbonique (fig. 20). Elle prend la forme d'une grande lentille. Une montre est alors placée d'un côté, et on écoute de l'autre, en plaçant l'oreille à diverses distances ; on trouve une position B où le bruit de la montre se distingue très-bien, tandis qu'on ne l'entend pas dans toute autre position. On appelle *foyer* le point où se concentre le son ou la chaleur dans cette expérience ou dans celle des miroirs conjugués. Nous reviendrons sur ces phénomènes à l'occasion de la lumière.

VIII. La force calorique.

En résumé, la chaleur, considérée comme effet, nous présente les caractères suivants. Elle peut tenir lieu dans un système de corps d'un travail mécanique et *vice versa*. Elle peut être communiquée d'un corps à un autre, soit à travers le vide, soit à travers certains corps, soit d'une portion à une autre dans le même corps ; elle peut éprouver la réflexion et la réfraction.

Il semble d'après le premier caractère qu'une calorie contenue dans un corps soit la force vive d'un certain mouvement invisible, et qu'elle puisse s'exprimer comme l'attraction à l'aide de certaines

masses et de certaines vitesses. Mais quelles sont ces masses et quelles lois règlent ces vitesses? Ne faut-il considérer que les masses des molécules et leur attribuer ces vitesses, ou bien y a-t-il lieu de subdiviser les molécules, et de leur attribuer une sorte d'atmosphère dont la masse jouerait un rôle spécial dans la chaleur? Ces questions ne sont encore résolues qu'à l'aide d'hypothèses plus ou moins plausibles, et nous ne devons pas nous y arrêter ici. Mais quelle que soit la constitution moléculaire réelle, la cause de ces vitesses ne peut être celle de l'attraction newtonienne et moléculaire, et nous devons appeler cette cause la *force calorique*. Cette force agit dans un corps avec une intensité qui peut varier entre des limites très-étendues ; elle est donc essentiellement variable, tandis que la force gravifique est invariable.

CHAPITRE V

LA LUMIÈRE

1. Les corps lumineux. — La sensation lumineuse.

Les phénomènes de la lumière sont peut-être ceux qui ont été l'objet du plus grand nombre de recherches précises, et qui sont le mieux connus. La beauté des expériences, la simplicité des appareils invitent le physicien à chercher dans les effets de la lumière la satisfaction de l'esprit, qu'il n'acquiert souvent dans d'autres recherches qu'au prix de mille fatigues et quelquefois de dangers. Au dix-septième siècle, Descartes, Newton, Huyghens, puis au commencement de notre siècle, Young, Arago, Fresnel, Biot et tant d'autres ont découvert une foule de lois, qui nous font connaître les phénomènes lumineux avec une étonnante précision. Mais en même temps que les lois étaient formulées, indépendamment de toute conception sur la nature

de la lumière, de nombreuses tentatives étaient faites afin de la découvrir, et les hypothèses les plus opposées trouvaient des partisans convaincus et passionnés. De là des luttes très-vives qui sont à peine éteintes, et dont les autres branches de la physique nous offrent rarement l'exemple. Nous examinerons dans ce chapitre l'ensemble des lois, dans leurs rapports avec les précédentes, et nous nous abstiendrons toujours de figurer la cause de la lumière.

Les corps deviennent lumineux lorsqu'ils sont portés à une température élevée, et tout le monde connaît les expressions, températures du rouge sombre, du rouge, du rouge cerise, du rouge blanc, qui sont comprises entre 500 et 2,000° centigrades. Ces corps émettent donc de la chaleur et de la lumière. D'ailleurs tous les corps n'émettent pas une lumière également intense, à la même température. Ainsi la flamme de l'hydrogène, dans l'expérience de la lampe philosophique, est très-pâle, bien que la température soit très-élevée ; mais si l'on place dans cette flamme un fil de platine, celui-ci devient très-lumineux, bien que la température ne soit pas plus élevée qu'auparavant.

En outre, divers corps n'émettent pas, à la même température, la même sorte de lumière. Quelques traces de sel ordinaire (chlorure de sodium), déposées sur un fil de platine et placées dans la flamme de l'hydrogène, lui donnent une couleur jaune très-intense. un sel de strontiane employé de la même

manière donne une couleur d'un beau rouge, etc. Ce sont ces propriétés des corps qu'on utilise dans les feux d'artifice pour produire de belles flammes aux nuances variées.

Un corps lumineux n'est pas nécessairement à une température élevée. Ainsi le phosphore brûle dans l'obscurité et pourtant il reste à la température ordinaire. Il est lumineux lors même qu'on le met dans le vide barométrique, ce qui prouve qu'il ne doit pas cette propriété à sa combinaison lente avec l'oxygène de l'air. On appelle phosphorescence la propriété qu'ont certains corps de luire comme le phosphore dans l'obscurité. Le sucre présente ce phénomène quand on le brise ; l'acide arsénieux cristallisant au sein d'une solution le présente aussi.

La lumière est une sensation que nous éprouvons lorsque les corps placés devant nos yeux sont dans un état particulier ; ils agissent alors sur l'organe de la vision ; ils lui envoient une excitation qui nous révèle leur présence. Semblablement, le son est une sensation qui suit l'action d'un corps vibrant sur notre oreille. Mais de même que nous pouvons étudier le phénomène du son en dehors de nous, observer les modifications que subissent les corps pour devenir aptes à produire la sensation acoustique, de même nous pouvons étudier la lumière dans les corps et rechercher leurs modifications dans les phénomènes lumineux. Notre œil est l'instrument qui nous permet de juger que certaines

fications se sont accomplies, et nous augmentons quelquefois sa puissance à l'aide d'appareils. Dans tous les cas, les lois que nous cherchons sont relatives aux phénomènes dont les corps sont le théâtre, abstraction faite de la vision ; elles doivent être intelligibles même pour celui qui n'a jamais vu la lumière.

II. Identité de la chaleur et de la lumière.

Des lois générales de la lumière, qui réalisent un progrès considérable dans la physique moderne, est l'*identité de la chaleur et de la lumière*. Nous examinerons d'abord le sens de cette loi, en montrant quelles observations elle est fondée.

Prenez pour source de lumière le soleil ; considérez plusieurs corps terrestres, et imaginons les lignes droites allant de chacun d'eux vers le soleil. Pendant la nuit, le globe terrestre se trouve interposé entre ces lignes et le soleil n'a pas d'action sur les corps. Mais comme la terre tourne autour d'un de ses axes, elle abandonne bientôt ces lignes et à cet instant le jour commence au lieu considéré. Supposons qu'il n'y ait aucun nuage, aucun obstacle sur les lignes qui vont des corps au soleil, voici les phénomènes qu'on observera.

Les corps, devenus visibles, se distinguent les uns des autres par leurs formes, leurs positions, leurs volumes, et aussi par leurs couleurs et

leurs aspects ; ce sont ces derniers caractères qui doivent fixer notre attention .

Chacun des corps éprouve une modification superficielle, de laquelle résulte la couleur. Elle est évidemment due à l'action du soleil, et comme cette action s'exerce suivant les lignes droites allant des corps au soleil, on appelle ces lignes *rayons lumineux* ; on dit que les rayons solaires tombent sur le corps. D'autre part, comme l'œil de l'observateur voit la surface du corps, pourvu qu'il n'y ait aucun obstacle sur la ligne droite qui les joint, il est naturel de dire que le corps agit sur l'œil en vertu de la modification que les rayons solaires lui ont fait subir, et qu'il envoie des rayons à son tour. Le mot *réflexion* représente cette sorte de phénomène. Nous avons donc à distinguer les rayons *incidents*, qui sont les chemins suivis par une activité particulière émanée du soleil, et les rayons réfléchis qui conduisent une activité émanée du corps éclairé aux corps environnants. Le corps éclairé est ainsi une source temporaire de lumière, tant qu'il est soumis à l'action du soleil ; mais il imprime à la lumière qu'il envoie par réflexion un caractère particulier, qui dépend de sa surface. Pour abréger le langage, on dit que les rayons réfléchis diffèrent des rayons incidents, et on attribue au rayon les qualités qui appartiennent en réalité à la lumière qui suit sa direction. C'est donc dans un sens figuré que doivent être prises les phrases telles que celles-ci : un corps rouge en-

voie des rayons rouges ; un corps bleu envoie des rayons bleus, etc.

La réflexion dont nous parlons en ce moment s'effectue dans tous les sens à la surface des corps ; on l'appelle *réflexion irrégulière* ou *diffusion*. Il y a en effet une seconde sorte de réflexion en vertu de laquelle les corps polis présentent un éclat très-vif, quand l'observateur est convenablement placé.

Considérons, parmi les corps exposés au soleil, une plaque de métal parfaitement poli. En le déplaçant peu à peu, on pourra lui donner une position telle que l'on voie une image éclatante du soleil derrière ce plan, dans la direction des rayons qu'il envoie à l'œil. De plus, un corps quelconque, mis à la place de l'œil, sera fortement éclairé par le plan. Les rayons réfléchis qui produisent cet effet ont des directions déterminées par rapport à celles des rayons incidents (comme le représente la figure 16). Le rayon incident et le rayon réfléchi qui se correspondent sont dans un même plan perpendiculaire à la surface réfléchissante, et de plus ils sont également inclinés sur cette surface. Telle est la *loi de la réflexion régulière* ou *spéculaire*, qui sert à expliquer tous les effets des *miroirs*.

Il est à remarquer que les rayons réfléchis régulièrement ne subissent pas de la part du miroir les mêmes modifications que les rayons diffusés. Ils sont à peine colorés, lors même que le miroir est formé par une substance qui paraît fortement colorée par diffusion. Ainsi les rayons solaires ré-

fléchis régulièrement par une plaque d'or poli sont presque incolores, et pourtant la couleur de l'or vu par diffusion seulement, celle de l'or en poudre impalpable, telle qu'on peut l'obtenir par les procédés chimiques, est le rouge.

Voici maintenant ce que nous observerons derrière les corps.

Les uns projettent une ombre, ce sont les corps opaques ; les rayons solaires ne les traversent pas. Avec un corps noirci par de la fumée, la réflexion régulière est nulle, la diffusion elle-même est très-faible : presque toute l'activité des rayons solaires semble anéantie dans le corps.

Les autres envoient des rayons plus ou moins différents des rayons incidents. Tantôt ces rayons sont transmis dans tous les sens, et présentent une couleur distinctive ; c'est le phénomène de la *réfraction irrégulière* ou *diffusion par transmission* ; les corps qui le présentent sont appelés *translucides* ; tel est le verre dépoli. Tantôt les rayons sont transmis dans des directions déterminées, et il y a une loi géométrique entre la direction du rayon transmis et celle du rayon incident qui lui correspond, c'est la *réfraction régulière* ; les corps qui la produisent sont appelés *transparents* : tel est le verre poli.

Les corps translucides et transparents se distinguent les uns des autres par les modifications qu'ils impriment à la lumière. Lorsque les rayons transmis sont semblables aux rayons incidents, le corps est incolore. Lorsque les rayons transmis sont colo-

rés, le corps est lui-même coloré. Par exemple, une feuille mince d'or présente la couleur verte par transmission; nous avons vu qu'elle présente la couleur rouge par réflexion.

Enfin, pour compléter nos observations préliminaires, examinons l'action du soleil sur des corps transparents dont la surface est anguleuse, par exemple sur une carafe pleine d'eau. Les rayons transmis sont irisés comme l'arc-en-ciel, et offrent souvent à l'observateur un magnifique spectacle. On appelle *dispersion* ce genre de phénomènes.

Que résulte-t-il de l'ensemble des faits que nous venons de reconnaître? Dans le cas où l'action du soleil sur le corps est la plus complexe, il y a des rayons émis par le corps, soit par réflexion, soit par réfraction. Ces deux sortes de rayons diffèrent entre elles, de même qu'elles diffèrent des rayons incidents: les différences dépendent de la nature du corps.

Il faudrait étudier attentivement chacun de ces phénomènes pour en trouver les lois particulières. Tel n'est pas l'objet de cet ouvrage, et nous choisirons parmi les faits connus ceux qui font le mieux saisir les rapports de la chaleur et de la lumière. Nous devons maintenant recourir aux expériences, employer des appareils qui isolent les phénomènes, afin que nous puissions les observer avec détail. Nous nous occuperons d'abord de la dispersion.

Vers le milieu du dix-septième siècle, Newton, alors professeur à l'université de Cambridge, ré-

pendant la célèbre expérience du *spectre solaire*, en découvrit les lois. Au volet d'une chambre obscure, on perce une petite ouverture, et on dirige sur cette ouverture un faisceau de rayons solaires réfléchis horizontalement par un miroir placé hors de la chambre. Les poussières qui sont en suspension dans l'air sur le trajet du faisceau réfléchissent çà et là les rayons et rendent le faisceau visible de toutes les parties de la chambre. Le faisceau rencontre un prisme de verre, dont l'un des angles est tourné vers le bas, près du sommet de cet angle. Les rayons transmis par le prisme sont déviés vers le haut, et s'étalent en éventail avec de magnifiques couleurs. En recevant ces rayons sur un écran blanc, on distingue les couleurs suivantes¹ :

Violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge.

On conclut de cette expérience que les rayons solaires sont composés de sept groupes de rayons distincts, qui arrivent du soleil, mêlés ensemble dans certaines proportions. Les rayons de chaque groupe ont pour caractères distinctifs la couleur qu'ils peuvent produire par leur action sur l'œil, et la déviation qu'ils éprouvent par la réfraction. Cette déviation va en croissant du groupe des rayons rouges au groupe des rayons violets; on dit que la *réfrangibilité* des rayons croît depuis le rouge jusqu'au violet.

¹ Voy. la description et la figure de ces expériences dans *la Chaleur* (Bibl. des Merveilles.)

Les rayons de chaque groupe sont dits *simples*, parce qu'il est impossible de les décomposer en rayons de couleurs différentes, comme on le prouve en faisant tomber sur un second prisme un pinceau de lumière provenant de l'un des sept groupes sortis du premier.

La loi de la composition de la lumière solaire a été soumise par Newton à un grand nombre d'épreuves qui l'ont justifiée, et elle est l'expression d'une vérité physique indépendamment de toute hypothèse sur la nature de la lumière.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la chaleur se réfléchissait et se réfractait comme la lumière. Or le soleil est une source puissante de chaleur. Nous pouvons donc imiter avec les rayons de chaleur l'expérience du spectre solaire. Pour décomposer les rayons calorifiques émanés du soleil, on se sert d'un prisme de sel gemme, et on reçoit les rayons à la sortie du prisme sur une petite pile thermoélectrique, qui présente une face très-étroite. On la place successivement dans les sept groupes de rayons lumineux. Voici ce qu'on observe : la chaleur réfractée croît depuis le violet jusqu'au rouge; si l'on porte ensuite la pile au delà du rouge, toujours sur le prolongement du spectre, on trouve encore de la chaleur, et elle est plus intense que celle qui se trouvait dans le spectre. On conclut de là que les rayons calorifiques du soleil sont décomposables en rayons simples, distincts les uns des autres par leur intensité et leur réfrangi-

bilité, et que le prisme de sel gemme donne un spectre calorifique en partie superposé au spectre lumineux, mais beaucoup plus étalé.

Faut-il admettre que les rayons calorifiques et les rayons lumineux sont simplement juxtaposés, qu'ils ont chacun leur individualité, ou bien que chaque rayon émané du soleil apporte une activité unique qui produit à la fois la chaleur et la lumière?

Pour résoudre cette question, on a mesuré avec précision les modifications que subissent les rayons calorifiques et les rayons lumineux, lorsqu'ils sont réfléchis ou réfractés, dans une foule de circonstances, et on a reconnu que toute modification d'un rayon lumineux entraîne une modification identique dans le rayon calorique concomitant. Aux phénomènes variés de l'optique correspondent des phénomènes de chaleur suivant exactement les mêmes lois, de sorte qu'il n'y a aucune raison de supposer que les rayons de chaleur et de lumière soient distincts.

Au contraire, tout s'explique et s'enchaîne avec une remarquable simplicité, lorsqu'on admet l'identité des deux sortes de rayons.

Un rayon simple, suffisamment réfrangible, apporte aux corps la chaleur et en même temps les rend aptes à produire les effets lumineux, c'est-à-dire à agir sur notre œil d'une manière déterminée. Ainsi un rayon rouge simple détermine dans un bloc de verre ordinaire une modification telle, que

dernier devient le lieu de phénomènes calorifiques, et qu'en outre son action sur notre œil y est la sensation de la lumière rouge. Un rayon réfrangible que le rouge produit moins de chaleur, et une autre couleur. Un rayon moins réfrangible au contraire produit plus de chaleur; la modification du corps n'est plus capable de varier. Le corps subit toujours le même genre de modification, quel que soit le rayon incident; les modifications ont divers degrés, et c'est d'après leur degré que dépend la sensation produite. En d'autres termes, notre œil n'est impressionnable que par les rayons suffisamment réfringibles.

Les efforts des physiciens doivent évidemment tendre à découvrir quelles sont les modifications moléculaires que subissent les corps, dans les phénomènes de la chaleur et de la lumière. Mais cette recherche ne peut être entreprise à l'aide des expériences directes; il faut avoir recours au raisonnement, imaginer un état moléculaire capable de produire les phénomènes observés, et regarder la théorie ainsi édifiée comme une hypothèse probable. Il importe de remarquer le caractère général de ce genre d'explications.

Il est probable que les molécules d'une source lumineuse possèdent un mouvement périodique assimilable à une oscillation, et que le rayonnement d'une source vers un corps est une action qui se fait sentir à toute distance, grâce à un inter-

médiaire inconnu, et excitant dans le corps un mouvement analogue à celui qui a lieu dans la source. Nous verrons dans le dernier chapitre comment une hypothèse permet d'enchaîner entre eux les phénomènes de la réflexion, de la réfraction, de la dispersion, et en général tous ceux qui dépendent de la lumière. Mais lorsqu'on veut s'abstenir de toute hypothèse, il faut simplement énoncer comme des vérités physiques les propositions suivantes :

Les rayons de chaleur et de lumière sont de diverses espèces ; la variété des sources s'explique alors par la diversité des rayons qui en émanent ; le moyen d'étudier expérimentalement cette diversité consiste à décomposer le mélange de rayons venus de la source à l'aide d'un prisme. Ainsi lorsqu'on reçoit sur un prisme la lumière d'une source autre que le soleil, on ne trouve habituellement au delà du prisme que certains groupes de rayons. Le spectre offre l'apparence d'un spectre solaire dans lequel on aurait supprimé quelques parties et renforcé quelques-unes des autres.

Les rayons d'une source rencontrant un corps, celui-ci acquiert et conserve une certaine quantité d'énergie ; puis il émet des rayons vers les autres corps, soit par réflexion, soit par réfraction, de sorte que le reste de l'énergie venue de la source se trouve transmise par le corps. Les rayons absorbés, réfléchis, réfractés, sont d'espèces et en proportions différentes, suivant la nature de la source et

du corps ; la direction des rayons réfractés en est aussi.

On exprime simplement ces faits, en disant que les corps ont un pouvoir absorbant, un pouvoir réfléchissant, un pouvoir transmissif, qui sont tous les uns déterminés pour chaque sorte de rayons. Ceci a l'avantage de rappeler les faits observés, sans qu'on ait besoin de se figurer la constitution intime des corps, ce qui suffit pour les applications de la physique.

On voit que le verre ordinaire absorbe les rayons obscurs, ceux qui sont moins réfrangibles que le rouge, tandis qu'il transmet, sans absorption notable, les rayons lumineux. Les verres colorés absorbent certaines espèces de rayons lumineux et laissent passer les autres. Un verre rouge, recevant la lumière solaire, absorbe tous les rayons autres que le rouge. Les corps opaques absorbent toute la lumière de rayons lumineux, au moins quand ils ont une épaisseur assez grande ; car des lames très-minces de tels corps sont transparentes.

C'est ce qui vient d'être dit relativement à la lumière nous apprend que les sources lumineuses sont des centres d'activité, qui créent l'énergie sous la forme de chaleur, et qui la rayonnent ensuite dans les corps environnants, dans lesquels elle se réfléchit et se transforme. Sous l'influence de cette lumière, des rapports particuliers s'établissent entre les différents corps de la nature ; on peut dire que leur développement est une révélation mutuelle. La force

qui met ainsi en mouvement les molécules des corps, à des distances immenses de la source, a un caractère bien distinct de l'attraction. Outre la variabilité de son intensité, qui peut être temporairement suspendue, augmentée ou diminuée, elle diffère encore de l'attraction par son action rétrécissante. C'est grâce à son intervention que nous avons la connaissance des corps que nous ne pouvons approcher, que nous pouvons contempler et étudier les splendeurs de l'univers.

III. Transformations de l'énergie opérées par les rayons solaires.

Mais en laissant de côté le point de vue subjectif, arrêtons-nous pendant quelques instants devant le magnifique spectacle du mouvement engendré par le rayonnement solaire sur les corps terrestres. Suivons quelques-unes des transformations qu'il détermine, en prenant pour exemples les phénomènes lumineux dont la variété est infinie, et dont les lois sont plus accessibles à notre investigation que celles des phénomènes calorifiques, grâce à la sensibilité exquise de l'organe que Dieu nous a donné.

Déjà nous avons vu quel rôle important joue l'énergie retenue par les corps sous forme de chaleur sensible ou de travail moléculaire. L'énergie créée dans le soleil est portée par les rayons de cette sorte jusqu'aux dernières particules des corps; elle

Elle apparaît sous forme de travail, dans la fusion, la vaporisation, la dissociation ; elle s'y manifeste par une rupture de l'équilibre des atomes, laquelle est suivie de nouveaux arrangements, de nouvelles aptitudes chimiques dont la photographie nous donne un merveilleux exemple. Sous l'influence de cette énergie, des transformations innombrables s'accomplissent dans les tissus des végétaux, et quelquefois ces transformations ont pour résultat de retenir l'énergie pendant de longues suites de siècles. C'est ainsi que la houille enfouie dans les couches profondes du sol, tient l'énergie en réserve depuis un nombre incalculable de siècles. Dans les âges géologiques passés, d'immenses forêts s'étendaient sur la terre, et les rayons solaires y accomplissaient le travail moléculaire qui fournissait aux végétaux le carbone et l'hydrogène nécessaires à l'élaboration de leurs tissus. Puis plus tard, les circonstances ayant changé, ces végétaux se sont trouvés recouverts par les eaux, et de leur destruction sont résultées les houillères. Aujourd'hui lorsque nous brûlons ces combustibles, nous utilisons une partie de l'énergie créée par le soleil il y a des milliards de siècles. C'est encore, sous une nouvelle forme, la conservation de l'énergie ; toute l'énergie actuellement en réserve dans les corps terrestres sera peu à peu mise en activité et employée intégralement à de nouvelles transformations.

Quant à l'énergie transmise par réflexion ou réfraction, elle va opérer dans les corps qui ne sont

pas soumis à l'action directe du soleil des transformations analogues, et c'est par cette transmission que s'établit une tendance à l'équilibre entre tous les corps. L'attraction universelle règle leurs distances; le rayonnement règle la quantité d'énergie que chacun d'eux possède à chaque instant: mais pendant les déplacements qu'ils subissent en obéissant à l'attraction, leur quantité d'énergie varie à chaque instant, de sorte que l'équilibre ne s'établit jamais et que le soleil est une cause incessante de mouvements dans leur intérieur.

Parmi les phénomènes lumineux, ceux qui frappent le plus souvent l'attention s'expliquent par les lois de la réflexion, de la réfraction et de la dispersion. Les jeux de lumière que nous aimons à contempler sont habituellement des conséquences rationnelles de ces lois: ils dépendent des formes, de l'état des surfaces éclairées, des absorptions électives que les corps exercent sur tel ou tel groupe de rayons lumineux. Nous choisirons comme exemple l'arc-en-ciel, dont l'explication est due à Newton, et qui réalise un immense spectre solaire.

IV. L'arc-en-ciel.

Par une belle journée d'été, vers quatre heures du soir, alors que les rayons solaires commencent à être très-inclinés sur l'horizon, placez-vous devant un jet d'eau en tournant le dos au soleil; vous verrez un arc-en-ciel autour du jet, dans la région



Fig. 21 - Arc-en-ciel

les gouttelettes d'eau retombent vers la terre. Les circonstances sont les mêmes, toutes les fois que vous voyez un arc-en-ciel parer l'atmosphère de ses vives couleurs. Vous l'apercevez, en tournant le dos au soleil, lorsque celui-ci est peu éloigné de l'horizon, et la région dans laquelle l'arc irisé semble se déployer est occupée par d'innombrables gouttes d'eau qui tombent d'un nuage sous forme de pluie. Pour avoir l'explication de ce phénomène, il suffit d'étudier la figure 21, dans laquelle on a représenté ce qui se passe dans une goutte d'eau située au point le plus élevé de l'arc.

Un rayon solaire atteint la petite sphère liquide, y pénètre par réfraction, se réfléchit au fond de la sphère, puis sort du côté du soleil, en se dirigeant vers l'œil de l'observateur. Mais ce rayon a été décomposé par la sphère d'eau, comme dans l'expérience du spectre solaire, et au lieu d'un seul rayon on a sept rayons simples qui se dirigent vers l'observateur avec des inclinaisons différentes. L'inclinaison va en croissant du rouge au violet, de sorte que, si le rayon rouge atteint l'œil, les autres rayons venus de la même goutte ne peuvent l'atteindre, mais une goutte moins élevée pourra lui envoyer un rayon violet. L'observateur voit donc dans la direction de ces gouttes un point rouge en haut, un point violet en bas. Les gouttes intermédiaires envoient semblablement à l'œil les rayons simples compris entre le rouge et le violet. On a ainsi un

spectre solaire, dont les couleurs sont en partant du point le plus bas :

Violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge.

Imaginez maintenant une surface conique, ayant pour axe la droite qui va de l'œil de l'observateur au soleil, et passant par la goutte. Chacune des gouttes d'eau qui se trouvent sur cette surface produit le même effet; on a donc un ensemble de spectres formant une bande circulaire, irisée, dans laquelle les couleurs simples se succèdent suivant l'ordre indiqué, le violet étant en dedans, et le rouge en dehors.

Le phénomène se reproduit tant que les gouttes d'eau se succèdent dans la même région de l'espace; l'apparence lumineuse se renouvelle en même temps que le passage de ces gouttes, et l'on voit l'arc persister. On démontre par le calcul que l'angle du cône des rayons rouges est de 42° , et celui du cône des rayons violets est 40° . La largeur de l'arc-en-ciel sous-tend donc un angle de 2° , et le diamètre de l'arc total sous-tend un angle de 84° ; quant à la largeur apparente de chacune des couleurs simples qui le composent, elle est égale à celle du soleil.

Ainsi l'arc-en-ciel nous révèle l'existence de petites sphères d'eau liquide qui tombent en pluie au milieu de l'atmosphère. Leur grosseur est d'autant plus grande que l'arc-en-ciel est plus brillant. Il faut qu'elles soient beaucoup plus grosses que celles qui forment les nuages pour que l'œil puisse dis-

guier les couleurs. Voilà pourquoi les brouillards et les nuages ne produisent pas d'arc-en-ciel.

V. Les halos.

Il y a d'autres météores lumineux qui nous révèlent l'existence de corpuscules que nous ne soupçonnerions guère sans ces météores. Par exemple, on voit quelquefois, surtout dans les régions boréales, un cercle irisé entourant le soleil ; le rayon de ce cercle paraît sous un angle de 22° environ ; contrairement à l'arc-en-ciel, l'auréole présente le rouge en dedans et le violet en dehors ; on l'appelle halo. On explique ce météore en admettant que l'atmosphère contient des aiguilles de glace cristallisée, ayant la forme de prismes hexagonaux réguliers (fig. 22). Prolongez par la pensée trois faces alternatives de ce prisme, vous aurez un prisme triangulaire dont les angles sont de 60° . Par conséquent, vous comprendrez comment un faisceau solaire pénétrant dans le cristal par la face A, de manière qu'il sorte par la face B, produira un spectre, comme dans l'expérience de Newton : de plus vous savez que les rayons rouges sont les moins déviés.

Dès lors supposez qu'il y ait dans la direction du soleil OS, un nombre considérable de petits prismes de glace flottant dans l'atmosphère et soutenus par les courants d'air, malgré leur poids. Il y en aura toujours qui dévieront vers votre œil O les

rayons qu'ils reçoivent du soleil. L'un de ces prismes, tel que A, enverra les rayons violets, qui sont les plus déviés, mais les autres rayons venus du même prisme n'arriveront pas à l'œil. Un autre prisme C, placé plus près de la direction OS du soleil, enverra les rayons rouges qui sont les moins déviés, de sorte que A vous paraîtra un point violet, et C un point rouge. Entre ces deux prismes il y en a d'autres qui vous offriront les cinq autres couleurs simples ; vous verrez donc entre A et C un spectre, dont le rouge est plus rapproché du soleil que les autres couleurs. Enfin, imaginez un cône ayant pour axe la droite OS qui va de votre œil au soleil et dont la surface passe par le point A. Tous les prismes voisins de cette surface produiront le même effet, et vous verrez l'auréole irisée, avec le rouge en dedans et le violet en dehors. On a calculé que l'angle du cône AOS doit justement être de 22° , si le prisme est formé par la glace, et s'il a un angle de 60° ; ce qui assure l'exactitude du raisonnement.

Il existe d'autres météores lumineux qui nous révèlent beaucoup d'autres particularités de l'atmosphère, et il ne faut pas croire que toutes les auréoles irisées que nous voyons autour des astres sont dues aux mêmes circonstances. Je citerai par exemple celles que nous voyons fréquemment autour de la lune, à travers de légers brouillards. Celles-là présentent bien, comme les halos, le rouge en dedans. Mais l'angle sous lequel on voit leur



Fig 22 Halo

n'est plus de 22° . Ces auréoles ressemblent à ce qu'on observe autour de la flamme d'une bougie, en la regardant à travers une lame de verre enduite de lycopode, ou bien simplement avec les vitres humides, comme cela nous arrive quelquefois, quand nous nous éveillons. Dans l'atmosphère, les globules d'eau qui forment les nuages produisent ce phénomène, lorsqu'ils sont assez petit convenablement espacés. Son explication ne repose plus sur les lois de la réflexion, de la réfraction et de la dispersion seulement, il faut recourir à un autre principe d'optique, qui a servi de point de départ à notre illustre Fresnel pour établir sa admirable théorie des phénomènes lumineux, expliquant tous les faits connus et conduisant à en découvrir de nouveaux. L'importance de ce principe pour la comparaison de la lumière avec les forces naturelles est si grande, que j'essaierai d'en donner l'idée, à l'aide d'une expérience facile.

Principe des interférences. Merveilles d'une bulle de savon.

On se sert d'une plaque de verre AC (fig. 23) dont une des faces est plane et dont l'autre est formée de deux plans qui font entre eux un angle voisin de 90° ; puis on regarde à travers le sommet de cet angle une ligne de lumière simple, par exemple la ligne droite qui forme le foyer d'une lentille cylindrique. Cette ligne étant placée parallèlement à

l'arête de l'angle, on distingue dans l'espace des lignes alternativement brillantes et obscures, qui sont parallèles à la ligne lumineuse ; on les appelle franges d'interférence (fig. 23).

L'ensemble de la plaque constitue un assemblage de deux prismes réunis par leurs bases. Dès lors il est évident que le même point B de l'œil peut recevoir deux rayons provenant de la même source lumineuse, dont l'un SAB a traversé l'un des prismes, tandis que l'autre SCB a traversé l'autre prisme.

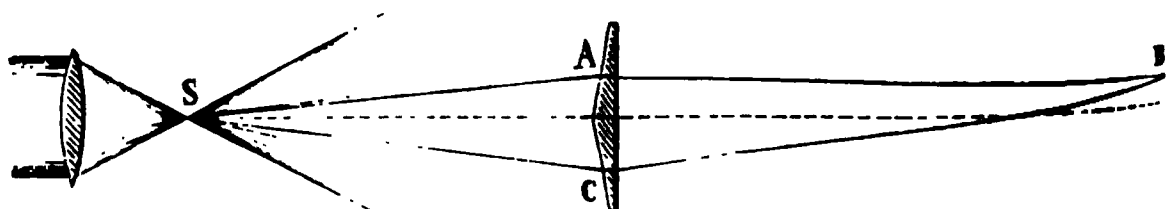


Fig. 25. — Expérience d'interférences.

Suivant la position du point de l'œil B que l'on considère, la différence des chemins SCB, SAB a telle ou telle valeur, et les actions des deux rayons se détruisent ou s'ajoutent. Dans le premier cas, il n'y a pas de lumière ; dans le second, la lumière est au contraire renforcée. Nous apprenons donc par cette expérience que deux rayons qui aboutissent au même point, dans certaines circonstances, s'y éteignent complètement comme lumière. On dit qu'ils *interfèrent* entre eux.

Ce fait est une conséquence très-simple de la propriété qu'auraient les rayons d'imprimer aux molécules des corps certains mouvements. Il suffit que les deux rayons interférents tendent à donner à une molécule des mouvements égaux et contraires, pour que la molécule reste en équilibre et



Fig 24 — Couleurs d'une bulle de savon

elle ne puisse pas produire la sensation de la lumière. Tel est le principe des interférences de la lumière; nous n'entreprendrons pas de l'appliquer, mais nous indiquerons quelques-uns des brillants phénomènes qui s'y rattachent.

Soufflez une bulle de savon à l'extrémité d'un tube à robinet, au milieu d'un bocal de verre (fig. 24) afin de la soustraire à l'agitation de l'air et à l'évaporation, et fermez le robinet pour que la contractilité de la pellicule liquide ne chasse pas peu à peu l'air qu'elle emprisonne : vous pourrez conserver la bulle pendant très-longtemps, afin de l'observer attentivement.

Lorsque la bulle n'est pas très-grosse, on aperçoit par réflexion, à son sommet, autour du bord du tube qui la soutient, une suite d'anneaux irisés concentriques. Les anneaux présentent le rouge en dedans ; le premier est beaucoup plus éclatant que les autres, qui apparaissent comme de petites lignes circulaires, serrées les unes contre les autres. Au delà de ces anneaux, la pellicule est rouge violacée, plus loin elle est verte. Quand on regarde à travers la bulle, les couleurs sont inverses ; les parties qui paraissent rouges par réflexion paraissent vertes par transmission, *et vice versa*. Le bas de la bulle présente des zones horizontales alternativement rouges et vertes. Souvent avant que tous ces effets soient devenus permanents, on voit ruisseler à la surface de la bulle des filets rouges et verts, indiquant que le liquide s'écoule peu à peu vers le bas de la bulle, et on conclut de là que l'épaisseur de la pellicule décroît d'abord très-rapidement à partir du tube et qu'elle croît ensuite jusqu'au point le plus bas. C'est lorsque l'épaisseur cesse de varier que les couleurs sont fixes. La réflexion des couleurs d'un

et à un autre de la pellicule produit une sorte de confusion au premier coup d'œil ; mais avec un peu d'habitude on distingue les zones alternatives. Si l'on grossit la bulle convenablement, les anneaux du sommet s'élargissent, s'étalent, et on en voit de nouveaux se former au bas qui sont moins étalés. Les zones supérieures vues par réflexion sont alternativement, en partant du tube, vertes, bleues, violettes, rouges, orangées, et les nuances sont d'autant plus vives qu'elles sont plus voisines du sommet. Les effets de la transmission se mêlant à ceux de la réflexion produisent alors une splendide apparence. Il est évident que l'épaisseur de la pellicule a diminué par le gonflement de la bulle et que cette diminution d'épaisseur est liée intimement à l'ordre et à l'intensité des couleurs.

Si l'on continue à gonfler la bulle, les zones alternatives s'éloignent encore du sommet, les couleurs vues précédemment occupent des régions plus étendues, et à leur place on observe, à partir du tube, le rouge, l'orangé, le jaune, le vert, le bleu, le violet. En même temps les anneaux du bas de la bulle sont plus larges, moins nombreux, aux nuances plus vives.

C'est en ouvrant le robinet et regardant le sommet de la bulle par réflexion qu'on saisit le plus facilement la relation des épaisseurs et des couleurs. L'air de la bulle sort par la contractilité de la pellicule liquide ; par conséquent son épaisseur diminue graduellement. On voit alors les couleurs sui-

lantes se succèdent vers le sommet, avec une intensité décroissante : rouge, violet, bleu, vert, jaune, orange, rouge, pourpre, bleu, vert, jaune, rouge bleuâtre, vert, rouge violacé, vert, etc. Le robinet étant de nouveau fermé, l'équilibre se rétablit, et les petits anneaux irisés apparaissent comme au commencement, serrés les uns contre les autres.

Des couleurs analogues à celles des bulles de savon s'observent dans une foule de circonstances, soit lorsqu'on étend une goutte d'essence de térébenthine sur de l'eau, soit lorsqu'on appuie une lentille de verre très-peu convexe contre un plan



F. 25. — Anneaux des lames minces.

de verre, soit lorsqu'une pellicule grasse très-mince couvre une vitre, ou qu'une couche d'oxyde forme un vernis transparent à la surface d'un métal. Une condition essentielle est que la pellicule soit transparente et que son épaisseur soit inférieure à quelques millièmes de millimètre.

Newton a découvert les lois de ces phénomènes en étudiant les effets produits par une lentille de verre posée sur un plan. C'est la pellicule d'air in-

terposée qui se comporte comme la pellicule d'eau d'une halle de savon. L'épaisseur de cet air croît très-régulièrement à partir du point de contact, et les anneaux colorés s'observent soit par réflexion, soit par transmission (fig. 25).

Le phénomène est réduit à sa plus grande simplicité lorsqu'on regarde dans la lentille par réflexion la flamme de l'alcool, brûlant autour de quelques parcelles de sel marin. Au lieu d'anneaux irisés, on observe des anneaux jaunes, séparés par des anneaux noirs, et leur nombre peut être considérable. Il est alors évident que les rayons réfléchis aux points qui semblent obscurs se détruisent en arrivant à l'œil, ou, comme on dit, *interfèrent* entre eux.

Considérons un rayon qui pénètre dans l'œil après avoir subi une réflexion à l'extérieur de la couche d'air (c'est le rayon figuré par une ligne pleine, fig. 25) et le rayon qui a subi une réflexion à l'intérieur de la même couche (c'est la ligne ponctuée). Ces deux rayons apportent à l'œil des excitations contraires, qui se neutralisent, lorsque l'épaisseur de la couche est convenable. Tel est le point de départ de la théorie de Newton.

L'épaisseur de la couche qui détermine l'interférence n'est pas la même pour tous les rayons simples. Par conséquent lorsque les rayons solaires sont réfléchis, quelques-uns des rayons simples qui les composent se neutralisent, tandis que les autres au contraire ajoutent leurs effets; de là une

couleur composée, formée par l'assemblage de ces derniers. Supposons que le jaune et le bleu ne se neutralisent pas, et que les cinq autres couleurs spectrales se neutralisent, nous aurons une nuance verte résultant de la superposition dans l'œil des rayons jaune et bleu. Ce raisonnement montre comment les phénomènes en question dépendent de la dispersion et des interférences de la lumière.

Le principe des interférences sert encore à l'explication de la couleur des corps opaques vus par réflexion, comme l'ont démontré Fresnel et plus récemment M. Jamin : celle des corps transparents s'explique plus simplement par l'absorption d'une partie des rayons incidents. Les exemples que nous venons de donner suffisent pour montrer l'importance de ce principe et faire connaître un des caractères essentiels des rayons lumineux. Ajoutons encore que dans ces dernières années, M. Desains a réussi à mettre en évidence les interférences de la chaleur rayonnante, et qu'il a fourni par ses expériences de nouveaux arguments en faveur de l'identité de la chaleur et de la lumière.

VII. La lumière polarisée. Les merveilles d'un morceau de glace.

Il existe d'autres phénomènes lumineux qui dépendent d'autres lois et qui nous révèlent la structure des corps cristallisés. Les rayons qui transmettent l'activité de la source jusqu'aux molécules mêmes, les rencontrent groupées suivant la loi de

leur attraction mutuelle, et les mouvements qu'ils leur impriment dépendent de leur arrangement. Lorsque ensuite les mouvements de ces molécules déterminent la vision par leur rayonnement vers notre œil, nous acquérons sur cet arrangement des notions qu'aucun autre genre de phénomène ne pourrait nous donner.

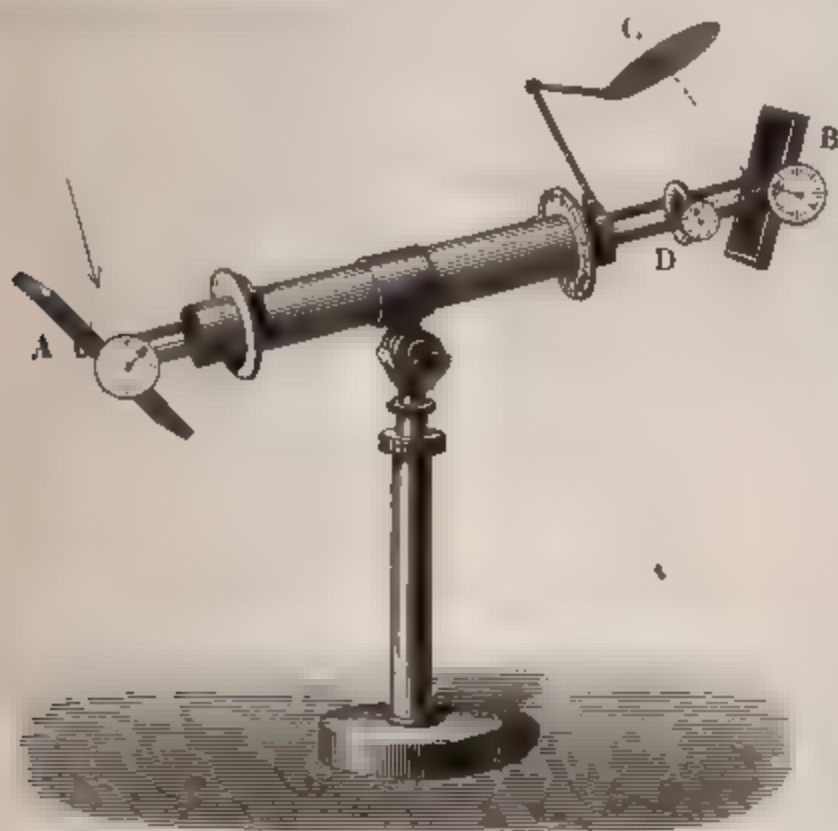


Fig. 26. — Polarisation de la lumière par réflexion

Bien peu de personnes se doutent, en voyant un morceau de glace, des merveilleux effets qu'il peut produire sous l'action de la lumière. Nous décrirons l'un d'eux, et il nous servira de dernier exemple aussi bien pour compléter notre tableau des

grands phénomènes de l'optique, que pour affirmer de nouveau le caractère d'agent révélateur qui appartient à la lumière.

On dirige un faisceau de rayons solaires sur une lame de verre A (fig. 26), dont la face postérieure est noircie; puis on reçoit le faisceau réfléchi sur une seconde lame B semblable à la première. Cette seconde lame peut tourner autour de la ligne AB qui passe par son centre et par celui de la première, et elle entraîne avec elle un écran blanc C, sur lequel est projetée la trace des rayons réfléchis. A mesure que la rotation s'effectue, voici ce qu'on observe : l'intensité de la trace lumineuse formée sur l'écran est maxima lorsque le rayon incident et les rayons réfléchis qu'il donne sur chacun des miroirs sont dans le même plan. Cette intensité diminue ensuite quand le miroir tourne, et elle devient minima lorsque la rotation est de 90° . Elle peut même être nulle si les inclinaisons des miroirs sur l'axe de rotation AB sont convenables. On arrive ainsi à ce résultat curieux, qu'un rayon réfléchi par un premier miroir peut, en rencontrant un second miroir dans certaines circonstances, cesser d'être réfléchi. On dit qu'un tel rayon est *polarisé*.

L'appareil étant ainsi disposé, plaçons une lentille biconvexe entre les deux miroirs. Les rayons venant du premier sont réfractés par la lentille, et vont se croiser en un point qu'on appelle *foyer*, avant de rencontrer le second miroir. Mettons enfin au foyer D une lame de glace, convenablement tail-

lée, et nous aurons sur l'écran un très-beau phénomène (fig. 27).

Des anneaux concentriques, aux couleurs de l'arc-en-ciel, sont séparés par des anneaux obscurs, et traversés par une croix noire, dont une branche est dans le plan du rayon incident et de l'axe de rotation AB, tandis que l'autre lui est perpendiculaire.

Si l'on ramène le miroir mobile à sa position

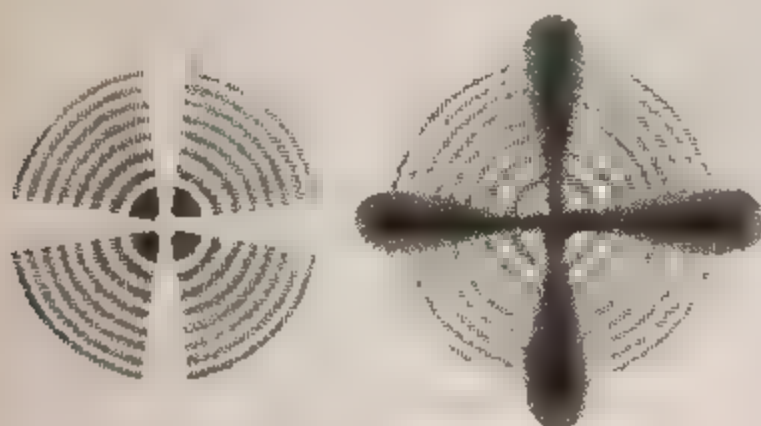


Fig 27. — Anneaux de la lumière polarisée.

primitive, l'apparence change ; les anneaux obscurs deviennent brillants et irisés, tandis que les anneaux colorés pâlissent et deviennent blancs ; en même temps la croix noire s'éclaircit et à sa place on finit par avoir une croix blanche (fig. 27).

La même expérience peut être répétée avec divers cristaux, par exemple avec le spath d'Islande ; une condition indispensable, c'est que la plaque ait ses faces perpendiculaires à l'axe du cristal, ligne autour de laquelle les molécules sont groupées symétriquement. Cela démontre que le phénomène

est dû à l'orientation des molécules, qui absorbent et transmettent les rayons lumineux dans des proportions différentes, suivant leur position dans le cristal, et aussi suivant la nature de ces rayons.

Les lois de la *polarisation* des rayons lumineux ont été découvertes par Malus, Arago, Fresnel, Brewster, Biot, etc., et elles s'appliquent aux rayons calorifiques, comme le démontrent très-clairement les récentes expériences de M. Desains. Elles conduisent à une connaissance approfondie du rayonnement.

Nous avons vu que l'action d'une source de chaleur ou de lumière sur un corps quelconque s'exerceait suivant les droites qui les joignent, et qu'elle avait pour résultat un mouvement moléculaire. Quand l'action s'exerce suivant un rayon *polarisé*, ces mouvements sont orientés d'une manière déterminée. Si l'on imagine, par exemple, des vibrations rectilignes, la polarisation consiste dans le parallélisme de ces vibrations. Quand au contraire le rayon n'est pas polarisé, les mouvements moléculaires ne sont pas orientés, et ils s'effectuent dans toutes les directions.

Les molécules d'un cristal, étant soumises à leur attraction mutuelle, ont des positions moyennes déterminées, de manière que chacune d'elles soit en équilibre, et elles ne sont pas libres de céder également à une force extérieure dans toutes les directions. Il y a dans le cristal des directions de plus grande et de plus petite élasticité que l'on peut trouver en

observant attentivement toutes les propriétés de ce cristal. Dès lors un rayon polarisé rencontrant les molécules du spath les met plus ou moins aisément en mouvement suivant leur position, et l'orientation de leurs mouvements dépend de la structure du corps. Sans que nous puissions présenter ici l'explication des anneaux de la glace et du spath, nous voulons montrer par ces remarques comment le rayonnement unit entre elles les molécules de deux corps quelconques, quelque grande que soit la distance qui les sépare, tandis que l'attraction newtonienne unit les assemblages de molécules ou corps visibles.

CHAPITRE VI

L'ÉLECTRICITÉ

I. Ce qu'on entend par quantité d'électricité.

Franklin démontra, en 1752, à Philadelphie, que le tonnerre, les éclairs, la foudre, étaient dus à la même cause que les phénomènes connus longtemps auparavant sous le nom de phénomènes électriques. Ses idées sur ce sujet avaient été publiées antérieurement, mais il n'avait pas eu jusqu'alors l'occasion de faire les expériences. Aussi doit-on lui accorder le mérite de cette découverte, bien que les premières expériences aient été faites en France, à Marly-la-Ville, par d'Alibard, quelque temps avant celles de Franklin.

Plus tard, en 1800, Volta, professeur à Pavie, étudiant une observation fortuite de Galvani, découvrit la pile, qui est le plus puissant de nos générateurs d'électricité.

Dès lors, on a découvert une foule de circonstances dans lesquelles les corps sont soumis à une force essentiellement différente de celles qui présentent. on l'appelle *force électrique* ; son action est aussi générale que l'attraction newtonienne ou que la chaleur et la lumière.

Bien que la plupart des lois de l'électricité aient été récemment découvertes, la théorie dont on fait encore usage généralement pour coordonner ces lois n'est guère plus satisfaisante que celles qui ont été imaginées au temps de Franklin. Elle est due au physicien anglais Symmer.

C'est une théorie tout à fait hypothétique, artificielle, et que la véritable méthode expérimentale condamne. Il faut, en effet, que les lois des phénomènes soient parfaitement connues, avant qu'on entreprenne de trouver le lien qui les unit, et on doit s'abstenir jusque-là de toute considération relative à la nature intime de la cause des phénomènes. Il paraît donc bien désirable que l'on renoncât dans l'enseignement à la théorie des *fluides électriques*, à laquelle personne n'ajoute foi, et dont tout le monde se sert ; car il n'est pas impossible de présenter les faits dans un ordre rationnel, et de démontrer leur enchaînement sans recourir à aucune hypothèse.

Sans entreprendre ici un exposé de ce genre, je vais simplement choisir parmi les faits connus ceux qui me paraissent les plus propres à assigner à la force électrique son véritable caractère.

Remarquons d'abord qu'il convient de ne pas

LES FORCES PHYSIQUES

employer le même mot pour désigner la cause et l'effet, et que malheureusement cette confusion de mots est très-répandue. Ainsi on appelle *chaleur*, tantôt la cause des phénomènes, tantôt une quantité mesurable en *calories*. Il serait préférable que l'on adoptât dans le premier cas l'expression *force calorifique*. Nous suivrons cette règle pour les phénomènes électriques. Le mot *force électrique* désignera la cause inconnue, et le mot *électricité* indiquera une quantité qui est à la force électrique ce qu'une quantité de chaleur est à la force calorifique, ce qu'une quantité de travail est à la force de pesanteur. Nous verrons, en effet, que ces trois sortes de quantités : *électricité*, *chaleur*, *travail* sont susceptibles de s'équivaloir, qu'elles constituent trois formes d'une même grandeur que nous avons déjà appelée *énergie*.

On doit prendre pour unité d'électricité une quantité déterminée par certains effets mesurables, de telle sorte qu'on puisse dire : Un corps reçoit de l'électricité comme il reçoit de la chaleur, du travail, etc. Quand un corps est élevé à une certaine hauteur, il a gagné réellement une certaine quantité de travail ; c'est ce gain qui rend le corps apte à produire certains effets. De même quand un corps est électrisé, il a gagné une certaine quantité d'énergie qui le rend apte à produire les phénomènes électriques.

Voici une première expérience qui peut servir à fixer une unité d'électricité.

Prenez deux petites balles de sureau suspendues chacune à un fil de soie (fig. 28). Approchez de ces balles un bâton de verre, préalablement séché avec soin, et frotté avec un morceau de laine : vous les verrez se précipiter sur le bâton de verre, puis, après l'avoir touché, s'en éloigner rapidement. Retirez le bâton de verre, et les petites balles reste-



Fig. 28. Attractions et répulsions électriques.

nt éloignées l'une de l'autre, elles exercent une action mutuelle qui est répulsive.

Supposons que chacune de ces balles pèse un gramme, qu'un obstacle les maintienne écartées de 1 centimètre, et qu'elles exercent sur cet obstacle une pression égale à celle qu'un poids de 1 gramme exerce sur un obstacle qui l'empêche de passer à l'attraction terrestre. Nous pouvons dire

que chacune de ces balles contient l'unité d'électricité.

II. Les deux espèces d'électricité.

Nous voyons par l'expérience qui précède que la force électrique produit l'attraction ou la répulsion entre les corps dans certaines circonstances. Il faut maintenant préciser ces circonstances.

Touchons l'une des balles de sureau avec un bâton de verre frotté avec de la laine, et l'autre avec un bâton de résine frotté aussi avec de la laine, nous verrons les deux balles s'attirer mutuellement. La quantité d'électricité que la seconde a gagnée dans cette expérience diffère donc de celle qu'a gagnée la première par le sens des effets qu'elle peut produire. On appelle *électricité positive* la quantité donnée par le verre, et *électricité négative* la quantité donnée par la résine.

On peut faire les deux expériences précédentes en remplaçant la résine et le verre par un grand nombre de corps ; les propriétés dont il s'agit ne sont donc pas particulières à ces deux substances ; ainsi, le soufre frotté avec de la laine développe de l'électricité négative ; le papier frotté avec de la soie développe de l'électricité positive. Le signe de l'électricité dépend de la nature des corps que l'on fait frotter l'un contre l'autre.

Nous concluons de ce qui précède deux lois fon-

amentales : 1° deux corps qui possèdent la même espèce d'électricité se repoussent ;

2° Deux corps qui possèdent des électricités différentes s'attirent.

Frottez, l'un contre l'autre, deux plateaux de verre, dont l'un est poli et l'autre dépoli (fig. 29), une petite balle de sureau électrisée positivement sera repoussée par le plateau poli et attirée par le plateau



Fig. 29. - Disques de verre pour l'électricité

dépoli. Donc, le premier est électrisé positivement et le second négativement. De là une troisième loi :

Lorsque l'électricité apparaît dans un système de corps, une partie du système prend l'électricité positive et l'autre partie prend l'électricité négative. On conçoit qu'on puisse démontrer par l'expérience que les deux électricités se trouvent dans le système en quantités égales.

Le frottement est une opération dans laquelle on perd une certaine quantité de travail, et on crée de la chaleur. Nous avons cité dans le chapitre III des expériences où la chaleur créée était proportionnelle au travail disparu, et nous disions alors que le travail était converti en chaleur. Les corps mis en présence dans ces expériences dif-

fèrent beaucoup du verre et de la résine; ils ne deviennent pas comme eux des sources d'électricité, dans les mêmes circonstances. Il est donc naturel de penser que, par le frottement de certains corps, tels que le verre et la résine, le travail n'est converti en chaleur que partiellement, et que le reste est converti en électricité.

On a reconnu que les corps se divisent en deux classes, au point de vue de leurs propriétés électriques. Lorsqu'un corps de la première classe reçoit une quantité donnée d'électricité, elle se distribue très-rapidement dans toute son étendue; c'est la classe des corps *bons conducteurs de l'électricité*, ils sont ordinairement bons conducteurs de la chaleur; tels sont les métaux. Lorsque l'électricité se distribue au contraire lentement dans un corps, il appartient à la seconde classe, celle des corps *mauvais conducteurs*; ceux-là conduisent mal la chaleur. Tels sont le verre, la résine, le soufre, le caoutchouc, l'ambre, qui est la substance sur laquelle on a observé les premiers phénomènes électriques, et dont le nom grec a servi à l'invention du mot *électricité*.

Les corps bons conducteurs ne peuvent conserver l'électricité que lorsqu'ils sont supportés par des corps mauvais conducteurs, tels qu'un fil de soie, une tige de verre; on dit qu'ils sont *isolés*. Lorsqu'un objet n'est pas isolé, il constitue avec le globe terrestre un immense conducteur dans lequel l'électricité peut se répandre très-rapidement, de sorte

ne le corps n'en conserve qu'une quantité inappréciable.

Poursuivons maintenant notre étude des phénomènes électriques.

III. La polarité électrique.

Approchons un corps électrisé A (fig. 50) d'un corps conducteur isolé B, portant de petites balles

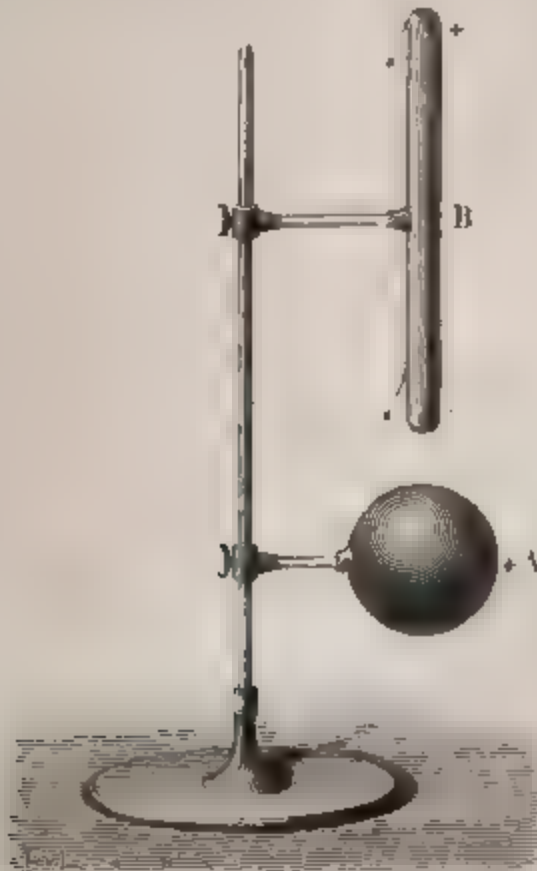


Fig. 50. — Théorie de l'influence électrique

le sureau suspendues par un fil à ses extrémités. Vous voyons ces balles repoussées par le corps B.

Nous concluons que tout le système est électrisé par l'influence du corps A. La quantité d'électricité développée par influence croît à mesure que la distance AB diminue ; car les balles sont de plus en plus écartées. Mais les électricités sont différentes aux extrémités du corps B. Car un bâton de verre frotté avec de la laine attire l'une des balles et repousse l'autre. Nous pouvons ainsi reconnaître que l'électricité de B est de même nom que celle de la source A au point le plus éloigné, et de nom différent au point le plus rapproché, ce que les signes + et — marqués sur la figure font comprendre.

Ces effets exigent la présence de la source A : enlevons-la, les balles de sureau cessent d'être repoussées par le corps B, et l'électricité disparaît de ce corps. L'action par influence est donc temporaire ; les quantités d'électricité qu'elle développe sont égales et de signes contraires ; elles se *neutralisent* d'elles-mêmes dès que l'influence cesse.

Remettons la source près du corps, l'écartement des balles reparaît. Lorsque la distance de la source et du corps est assez petite, une étincelle brillante apparaît, et l'on entend un bruit sec. Enlevons de nouveau la source, et nous verrons que le corps B est électrisé définitivement ; une certaine quantité d'électricité a disparu de la source, et une quantité égale et de même signe a été gagnée par le corps B. Aussi dit-on que la source a communiqué au corps une partie de son *électricité*.

Ce phénomène a été soumis à des expériences précises par Coulomb, et l'on sait dans quelles proportions sont les quantités d'électricité de la source et du corps. Plus la surface de ce dernier est considérable, plus la quantité d'électricité qu'il gagne est grande, de sorte que si la source A est très-petite, presque toute son électricité a passé sur le corps B.

Ce cas se présente lorsqu'un corps électrisé bon conducteur vient à toucher le sol; la terre entière prend alors le rôle du corps B, et elle gagne réellement de l'électricité. Mais à cause de l'énorme étendue de sa surface, cette électricité ne se manifeste à nous par aucun effet appréciable; elle semble avoir disparu, et on dit qu'elle s'est perdue dans le sol.

On conçoit maintenant pourquoi l'isolement des corps conducteurs est nécessaire, et pourquoi les phénomènes électriques ont si longtemps échappé à l'attention des physiciens. Il a fallu un concours de circonstances fortuites pour que ces propriétés des corps fussent dévoilées. Aussi la découverte des corps conducteurs de l'électricité, qui fut faite par Gray, en Angleterre, vers l'année 1722, eut-elle une grande influence sur les progrès de la physique.

Les conclusions de notre dernière expérience servent à expliquer l'une des précédentes.

En présence du verre frotté, qui est électrisé positivement, la balle de sureau isolée (fig. 28)

prend un certain état, en vertu duquel la partie voisine du verre contient de l'électricité positive, et l'autre partie de l'électricité négative, en quantité égale à la précédente. La première partie est attirée, la seconde est repoussée. Mais comme celle-ci est la plus éloignée, l'attraction l'emporte sur la répulsion, et la balle est attirée. Un peu avant le contact de la balle et du verre, l'électricité négative est neutralisée par une quantité égale d'électricité positive prise dans le verre; il y a une étincelle imperceptible, à cause de la petitesse de la balle; et finalement celle-ci est électrisée positivement dans toute son étendue; voilà pourquoi elle est repoussée.

Nous appelons *polarité électrique* l'état de la balle avant le contact, ou plus généralement l'état qu'acquiert un corps isolé, lorsqu'il est soumis à l'influence d'une source d'électricité.

IV. Le courant électrique.— Conversion de l'électricité en chaleur.

La disparition de la polarité électrique est accompagnée de phénomènes particuliers que nous allons étudier.

Prenons deux sphères de métal isolées; l'une A, contient de l'électricité positive; l'autre B contient une quantité égale d'électricité négative. Réunissons-les par un fil conducteur isolé. Immédiatement le fil s'échauffe; une aiguille aimantée placée au-

dessous est déviée pendant un instant de sa direction ordinaire. On dit que le fil est traversé par un *courant électrique* temporaire, allant de la sphère positive à l'autre. En même temps les *électricités* disparaissent; elles se *neutralisent* par l'intermédiaire du fil.

Nous pouvons ramener nos sphères électrisées à l'état naturel d'une autre manière, qui est au fond analogue à la précédente.

Pour cela, rapprochons-les l'une de l'autre. Une étincelle jaillira entre eux, et ensuite les *électricités* auront disparu. Le phénomène qui se passe alors ne diffère pas essentiellement de la disparition des *électricités* par le fil conducteur intermédiaire, et nous pouvons le prouver par les observations suivantes.

L'étincelle a une couleur différente, suivant qu'elle jaillit entre deux boules d'argent, ou deux boules de zinc, par exemple. Elle est verte avec les premières, bleue avec les secondes; or ces couleurs sont justement celles des flammes de ces métaux. D'autre part, nous savons que les parties d'un même corps électrisé se repoussent mutuellement; il est donc évident que l'étincelle est constituée par un jet de parcelles métalliques fortement chauffées, qui se détachent des boules, et qui établissent entre elles un conducteur analogue au fil de l'expérience précédente. Ce jet est traversé par un *courant électrique*, avec création de chaleur, exactement comme l'était le fil conducteur.

Ces considérations nous permettront d'assigner à la cause de l'électricité un caractère analogue à l'un de ceux qui appartiennent à la pesanteur. La pesanteur confère à un corps la propriété de produire du travail en descendant ; mais le corps peut conserver cette propriété, comme une sorte d'aptitude, sans la mettre en usage, lorsqu'un obstacle s'oppose à sa descente ; il y a alors entre le corps et l'obstacle pression et contre-pression. Le seul effet de la pesanteur est cette pression ou *poids*.

De même la force électrique confère à un conducteur isolé une aptitude à produire le courant, laquelle peut rester sans usage, temporairement, jusqu'à ce que les circonstances permettent son emploi. On dit que le corps a une *tension électrique*, tant que son électricité ne produit pas de courant.

De même que le corps pesant produit le travail en tombant vers la terre, c'est-à-dire en obéissant à une action mutuelle qui s'exerce entre lui et la terre, semblablement le corps électrisé produit le courant par une action mutuelle de ce corps sur un autre. Mais ce qui caractérise la force électrique, c'est d'abord que son intensité peut passer par tous les degrés dans un système de corps ; c'est ensuite que le système des corps où elle apparaît prend toujours deux états de tension différents qui constituent la *polarité*.

Il est aussi difficile de se figurer la situation des molécules dans l'état positif ou négatif, que leur situation dans un corps chaud ou froid ; on ne peut le

lière qu'à l'aide d'une hypothèse. Or une telle hypothèse n'est pas plus indispensable pour lier les phénomènes de l'électricité que pour lier ceux de la chaleur. Aussi voulons-nous nous en abstenir dans ce chapitre.

V. Principes généraux pour servir à l'explication des phénomènes électriques.

Résumons tout ce que nous venons d'apprendre sur l'électricité en quelques propositions fondamentales, qui ne sont que l'expression des vérités révélées par l'observation.

Deux corps soumis à une opération qui dépense du travail, comme le frottement, peuvent gagner des quantités égales d'électricité; mais celle de l'un diffère de celle de l'autre, ce qu'indiquent les mots qualificatifs *positive* et *negative*. Lorsque les corps sont séparés après l'opération, ils conservent les électricités à l'état de *tension*, et chacun d'eux est devenu une source temporaire d'électricité.

Une source temporaire d'électricité produit la *polarité électrique* dans tout corps voisin. Les quantités de chaque électricité qui apparaissent dans le corps sont égales entre elles; elles sont plus petites que la quantité d'électricité de la source, et d'autant plus grandes que le corps est moins éloigné; celle qui apparaît du côté de la source et celle de la source sont de noms différents.

Les corps qui ont des électricités de même nom

se repoussent mutuellement. Ceux qui ont des électricités de noms différents s'attirent.

Les électricités de noms différents peuvent se neutraliser par quantités égales, et disparaître en produisant un courant et créant de la chaleur.

La chaleur totale créée pendant une suite quel-

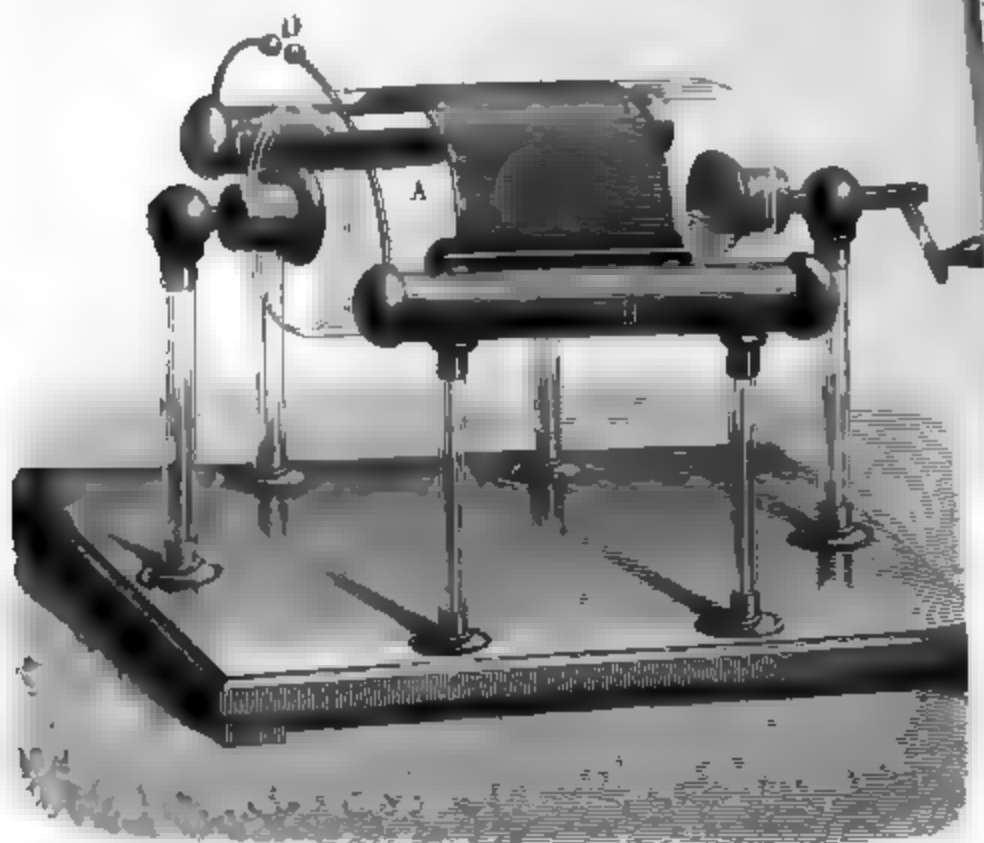


Fig. 31. — Machine électrique de Nairne.

conque d'opérations, qui font finalement disparaître l'électricité, est équivalente au travail primitivement dépensé. Bien que cette dernière proposition n'ait pas été l'objet d'observations directes, elle résulte de la conservation de l'énergie.

Nous citerons comme application de ces principes, une expérience que l'on fait avec la machine électrique de Nairne (fig. 51).

Un cylindre de verre A tourne autour d'un axe horizontal ; il frotte un coussin de cuir recouvert d'or massif et porté par un cylindre de cuivre B, isolé par des pieds de verre. Le frottement électrise positivement le verre, négativement le coussin et le cylindre de cuivre ; le mouvement de rotation mène la surface de verre électrisée dans le voisinage d'un second cylindre de cuivre C armé de pointes, et également isolé. Chacun des cylindres porte une tige de cuivre mobile, et l'on peut rapprocher l'une de l'autre les extrémités D de ces tiges.

De l'électricité négative apparaît aux pointes, et la quantité égale d'électricité positive apparaît sur le cylindre qui les porte. La première neutralise le verre, et cette neutralisation est accompagnée d'une création de chaleur, sous forme de petites étincelles lumineuses, que l'on voit aux extrémités des pointes, quand on opère dans l'obscurité. La seconde neutralise aussi le conducteur B ainsi que le coussin, en créant de la chaleur, et l'on voit à cet instant une étincelle jaillir en D entre les deux tiges de métal. Après sa neutralisation la surface de verre revient au coussin, et le phénomène continue, tant qu'on tourne la machine. Des étincelles nombreuses et brillantes se succèdent entre les tiges, et des lueurs incessantes apparaissent aux pointes du conducteur C.

Ainsi la chaleur est incessamment créée par ce moyen, et finalement le travail dépensé pour faire tourner le cylindre de verre est converti en chaleur, soit directement par le frottement, soit par l'intermédiaire du courant électrique qui traverse les conducteurs, en passant par le jet de vapeurs métalliques D dont se compose l'étincelle.

On doit remarquer que l'électricité apparaît dans cette expérience d'abord à l'état de tension, puis qu'elle disparaît sous forme de courant, et qu'enfin ces deux opérations successives peuvent se renouveler indéfiniment. Il faut nécessairement que les quantités totales d'électricité successivement créées et détruites aient un rapport déterminé avec le travail dépensé et avec la chaleur créée. On peut dire que le travail mécanique est converti en électricité, et que celle-ci est ensuite convertie en chaleur. Par là on généralise la loi de la conservation de l'énergie.

VI. La batterie électrique.

Si l'on veut conserver temporairement les électricités, afin d'en disposer dans des circonstances variées, on se sert de la batterie électrique, dont l'invention est due à une observation fortuite faite en Allemagne en 1746. Kuneus, élève de Muschenbroeck, voulait électriser de l'eau. Pour cela il avait plongé une tige de métal dans l'eau contenue dans un vase de verre, et il avait suspendu cette tige à

conducteur isolé, placé à côté d'un globe de soufre. En tournant ce globe, et appuyant la main sur sa surface (fig. 32), on l'électrisait. C'était la machine électrique usitée à cette époque; le conducteur s'électrisait par influence, et l'élec-

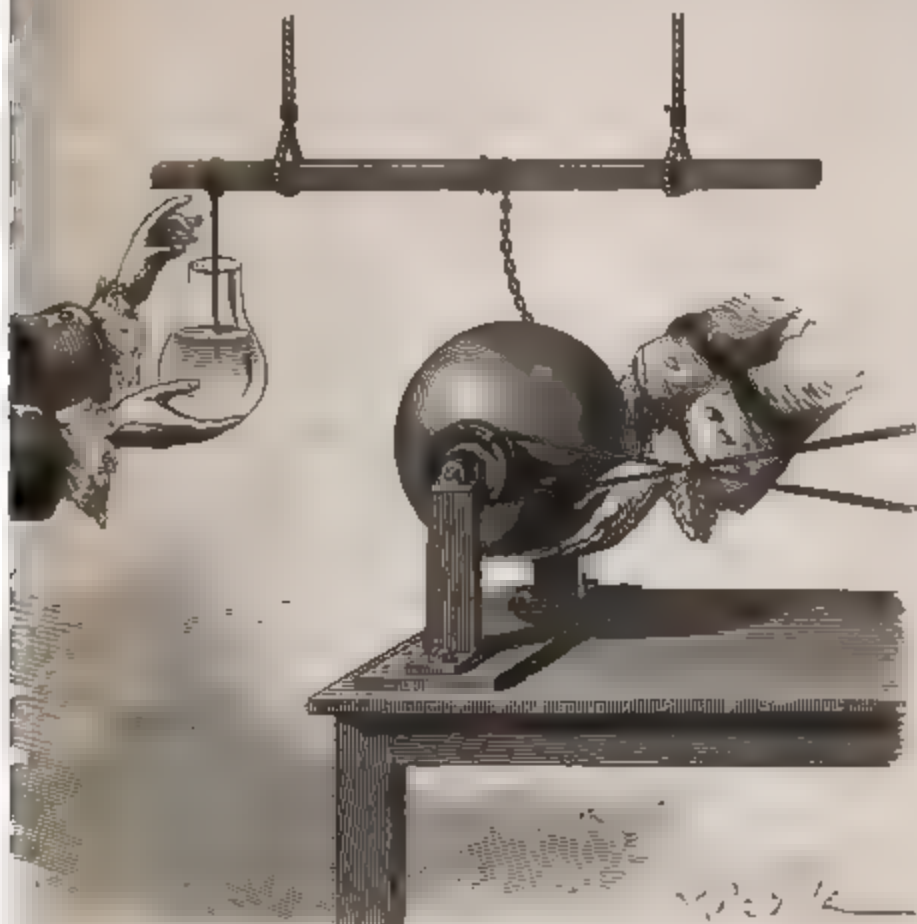


Fig. 32. — Invention de la bouteille de Leyde.

tricité devait se transmettre à l'eau. On était alors peu familiarisé avec les phénomènes électriques et les expériences que l'on tentait étaient bien plus souvent infructueuses que de nos jours. L'expérimentateur ne voyant rien de particulier se

manifester dans l'eau, voulut mettre fin à l'expérience. Il prit d'une main le vase de verre, et de l'autre le conducteur, afin d'enlever le vase: il ressentit à l'instant une commotion violente qui l'étraya beaucoup. Muschenbroeck, après avoir répété l'expérience, écrivait à Réaumur qu'il ne la recommencerait pas pour la couronne de France. Mais une découverte inattendue était faite, et en étudiant attentivement le phénomène observé, on construisit un appareil qui permit de faire une foule d'expériences nouvelles.

Un bocal de verre est revêtu intérieurement et extérieurement d'une feuille d'étain, sans que ces feuilles s'étendent jusqu'au goulot; une tige de métal traverse le bouchon qui ferme le goulot et touche la feuille intérieure. Telle est la bouteille de *Leyde*.

Plusieurs bouteilles sont rassemblées dans une boîte, dont le fond est tapissé d'étain; leurs tiges de métal sont réunies entre elles par d'autres tiges de métal; telle est la batterie électrique (fig. 33). Réduite à sa plus simple expression, la batterie est une lame de verre, substance isolante, interposée entre deux feuilles d'étain.

Plaçons cette batterie sur un tabouret à pieds de verre, elle sera isolée. Mettons ensuite la feuille d'étain ou *armature extérieure* en communication avec le conducteur B de la machine de Nairne (fig. 51) à l'aide d'une tige de métal isolée, et la feuille d'étain ou *armature intérieure* en communication avec le conducteur C, à l'aide d'une se-

une tige de métal s'appuyant sur les traverses métalliques de la batterie; puis tournons la machine.

L'électricité créée va s'emmagasiner dans la batterie, la lame de verre interposée entre les deux armatures s'opposant à la neutralisation. L'armature

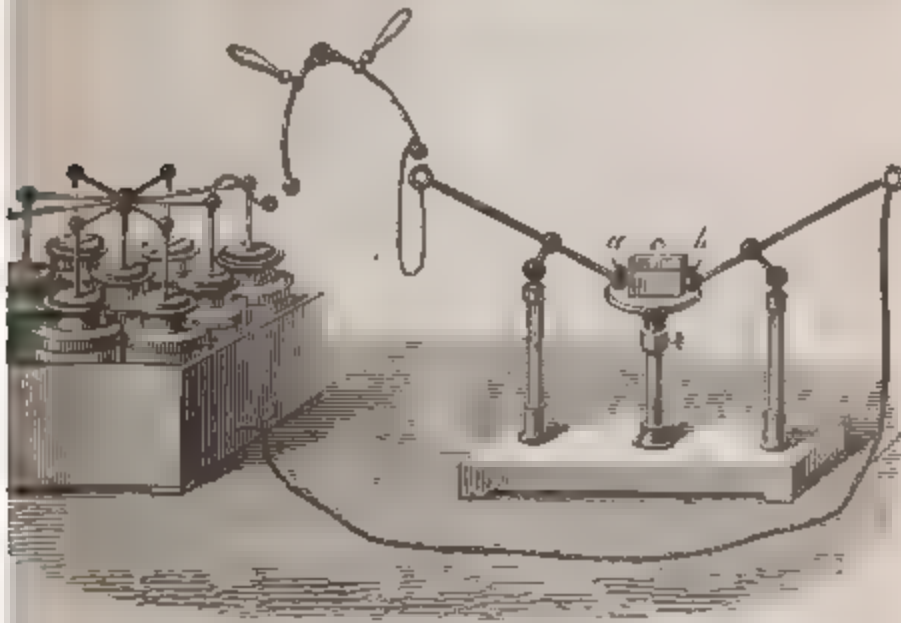


Fig. 55 Batterie électrique

extérieure sera électrisée positivement et l'autre négativement.

Nous pouvons ensuite supprimer les communications de la batterie avec la machine, et cette batterie restera chargée d'électricité pendant un temps assez long. Elle resterait indéfiniment chargée si seulement pouvait être parfait. Veut-on dépenser l'électricité actuellement conservée, il suffit de toucher l'armature extérieure avec un corps conducteur isolé, et d'approcher l'extrémité libre de ce

conducteur d'une des traverses métalliques de la batterie.

Dès que la distance est assez petite, une grosse étincelle, bruyante et éblouissante, éclate, et l'électricité disparaît. De la chaleur est créée dans toute l'étendue du conducteur, et s'il se trouve sur son trajet un fil de métal suffisamment fin *ab* (fig. 55), cette chaleur est rendue manifeste par l'incandescence de ce fil. Il peut même être fondu ou volatilisé ; c'est ainsi que le platine disparaît en vapeur, ce qui indique une température supérieure à 2000°.

Eh bien, la chaleur totale créée dans cette expérience est la même que celle que nous eussions obtenue en produisant la même quantité d'électricité et la dépensant au fur à mesure, comme nous le faisons dans l'expérience précédente. L'emploi de la batterie nous a seulement permis de créer cette chaleur en neutralisant d'un seul coup les électricités, au lieu de la créer par une succession de neutralisations partielles. La décharge rapide de la batterie ne met pas en jeu plus d'énergie qu'une suite de décharges, la quantité d'électricité étant la même.

VII. La machine de Holtz.

M. Holtz, de Berlin, a imaginé récemment une nouvelle machine électrique, dans laquelle on voit l'électricité servir à la conversion du travail en chaleur d'une manière excessivement remarquable.

Un disque de verre fixe présente deux ouvertures D sur un même diamètre. Chacune d'elles porte une bande de papier, collée sur l'un de ses bords et coupée en pointe dirigée vers le centre de l'ouverture (fig. 34). En face des deux bandes de papier

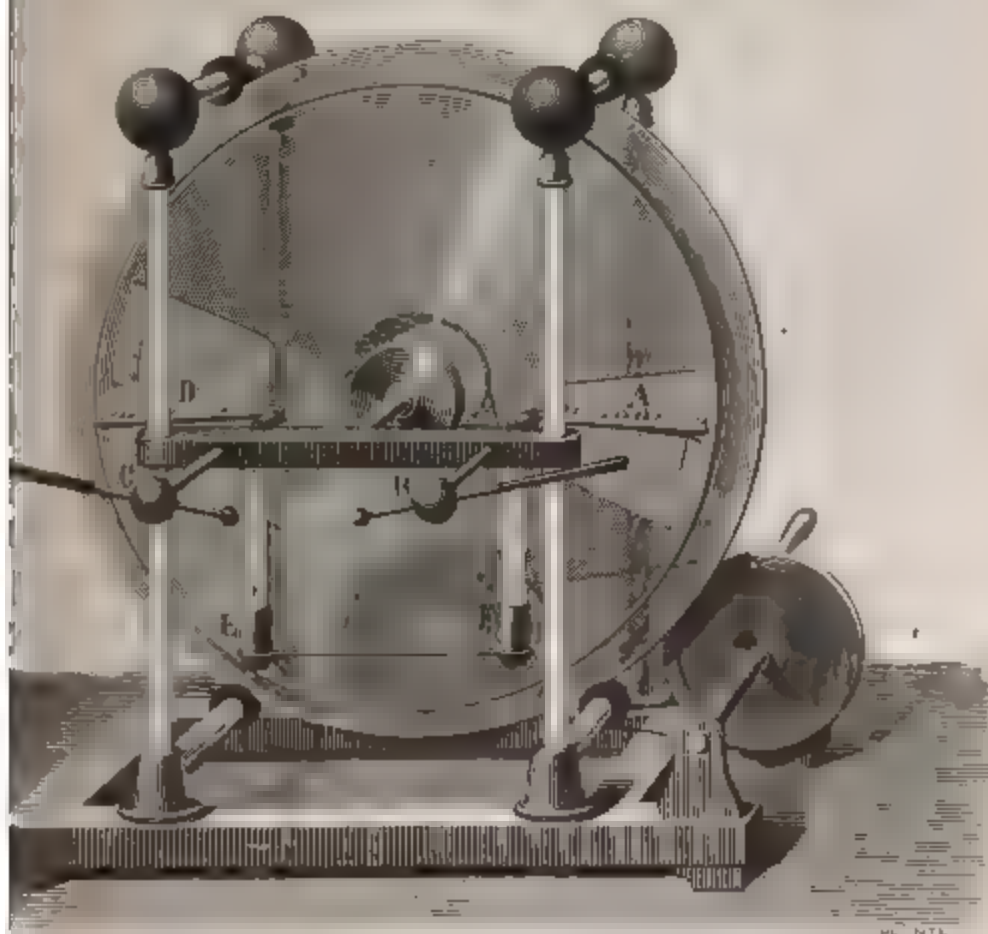


Fig. 34. Machine électrique de Holtz

et des peignes de métal, portés par des conducteurs isolés B, C. Les extrémités opposées de ces conducteurs peuvent être rapprochées ou éloignées de l'autre à volonté. Enfin, entre le disque et les peignes de métal, se trouve un disque de

verre, que l'on peut faire tourner rapidement autour de son centre.

Pour mettre la machine en activité, on touche l'une des bandes de papier, A, par exemple, avec une plaque de caoutchouc préalablement frottée avec une peau de chat, en maintenant en contact les extrémités des conducteurs C et B. On fait tourner le disque mobile en sens contraire de la direction donnée aux pointes de papier : on sépare ensuite les conducteurs. On voit aussitôt des étincelles se succéder rapidement entre leurs extrémités C, B, quand elles sont peu écartées, et moins rapidement quand on augmente leur distance. Chaque étincelle indique un courant, allant dans les conducteurs, du peigne D voisin de la bande de papier qui n'a pas été touchée, à l'autre peigne A. On peut cesser de toucher la bande de papier A avec la plaque de caoutchouc, et la machine donne indéfiniment des étincelles, tant que dure la rotation du disque mobile. Lorsque ce disque est arrêté, les électricités se dissipent dans l'atmosphère, et la machine perd son activité. On empêche cette déperdition en faisant communiquer avec les conducteurs B, C les armatures d'une petite bouteille de Leyde E, F, et la machine peut conserver son activité pendant quelques instants, sans qu'on ait besoin d'électriser de nouveau l'une des bandes de papier.

La machine est donc capable de développer des quantités indéfinies d'électricité ; l'action mutuelle de ses diverses parties engendre à chaque instant

es quantités égales de chaque électricité, lesquelles se neutralisent, quand elles ont acquis une certaine tension, puis de nouvelles quantités leur succèdent, qui se neutralisent à leur tour, et ainsi de suite indéfiniment, il y a une suite continue d'apparitions et de disparitions de l'électricité. Chaque disparition est accompagnée d'une création de chaleur; il semble ainsi que l'on crée des quantités de chaleur indéfinies, qui se dissipent finalement par rayonnement ou par conductibilité dans les corps environnants; mais on remarque que le mouvement de rotation du disque de verre exige une certaine quantité de travail mécanique. Pour le démontrer, on ramène à l'état naturel toutes les parties de la machine; il suffit pour cela de laisser la machine en repos pendant quelque temps. On met ensuite le disque en mouvement, sans toucher l'une des lames de papier avec la plaque de caoutchouc, et on remarque alors que la résistance au mouvement est beaucoup plus faible que précédemment; le surcroît de résistance qu'on sent à la main lorsque la machine donne de l'électricité, est la manifestation d'une dépense de travail, occasionnée par les effets de la machine, et on conçoit que ce travail soit finalement converti en chaleur. Mais le caractère singulier et inattendu de ce mode de conversion, celui qui donne à la machine de Holtz une importance particulière, c'est que la conversion du travail en chaleur s'accomplit ici par l'intermédiaire de l'électricité se renouvelant incessamment.

samment : c'est que la machine est à la fois le générateur et le consommateur d'une énorme quantité d'électricité, après avoir reçu l'excitation préalable d'une très-faible quantité d'électricité, ou, comme on dit, après avoir été amorcée.

Les quantités d'électricité créées par la machine de Holtz peuvent être conservées temporairement, pour être dépensées ultérieurement au gré de l'expérimentateur. Pour cela, on fait communiquer les deux conducteurs C, B respectivement avec les armatures d'une batterie isolée, à l'aide de tiges de métal isolées. Puis on amorce la machine, les extrémités C, B étant en contact : on les écarte ensuite à une grande distance l'une de l'autre, et la batterie se charge très-rapidement par la rotation du disque de verre. On peut ensuite la séparer de la machine, et s'en servir à la manière ordinaire, comme nous l'avons dit en traitant de la machine de Nairne.

En comparant ces deux machines, on voit que l'énergie se transforme et se conserve dans l'une et l'autre de la même manière, si l'on n'a égard qu'au premier et au dernier terme de cette transformation, c'est-à-dire au travail mécanique dépensé et à la chaleur créée par les décharges. La différence est dans les circonstances où l'électricité apparaît. Avec la machine de Nairne, le frottement développe les électricités, de sorte que l'électricité qui apparaît à un instant quelconque semble indépendante de la réaction des diverses parties de l'ap-

appareil. Au contraire avec la machine de Holtz il y a un mouvement dans lequel le frottement ne joue aucun rôle, et qui change périodiquement les positions relatives des parties de l'appareil; de là naissent des réactions qui font dépendre l'électricité apparue à chaque instant de celle qui l'a précédée. Pour que la machine de Holtz fût expliquée, comme l'a été la machine de Nairne, il faudrait rattacher les réactions aux principes fondamentaux de l'électricité, et c'est ce qui n'a pas encore, je crois, été fait d'une manière satisfaisante.

La bande de papier A a été électrisée négativement par le contact de la plaque de caoutchouc; dès lors elle est devenue source d'électricité, et le conducteur BC est électrisé par influence. La partie B prend l'électricité positive, et la partie C, l'électricité négative. La partie du plateau de verre mobile qui est voisine du peigne A est électrisée par ce dernier, avec étincelles entre sa surface et les pointes du peigne; par conséquent elle prend de l'électricité positive. Semblablement, le peigne D électrise négativement la partie du verre qui est voisine. Mais le plateau de verre tourne; la rotation amène rapidement la partie positive de ce plateau en face de la bande de papier D, qui est à l'état naturel, et la partie négative en face de la source A. De là naissent deux actions simultanées qui sont les causes de l'activité de l'appareil.

La première action s'exerce entre la pointe de la bande de papier D et la partie positive du plateau

ou l'avance. En vertu de cette action, de l'électricité négative apparaît à la pointe du papier et neutralise l'électricité positive du plateau. Le reste du papier conserve sa l'électricité positive.

La deuxième action s'exerce entre la pointe de papier et la partie négative du plateau qui l'avance. La l'électricité positive apparaît à la pointe de papier et neutralise l'électricité négative du plateau; de l'électricité négative reste sur la bande de papier et remplit une partie qui a pu disparaître par le défaut d'isolement pendant la rotation du plateau.

En continuant leur mouvement, les parties de ce plateau qui nous considérons et qui viennent d'être ramenées à l'état naturel, passent de nouveau devant les pointes des peignes et s'électrisent comme précédemment: les mêmes phénomènes se perpétuent à chaque demi-tour.

On voit que ces phénomènes sont conformes aux indications précédentes établies antérieurement, et l'on comprend comment le papier A électrisé une fois pour toutes conserve une tension électrique constante, malgré le défaut d'isolement.

En résumé les changements de position que subissent les diverses parties de la machine occasionnent des phénomènes d'influence qui se succèdent régulièrement. A chaque demi-tour les conducteurs acquièrent des quantités déterminées d'électricité qui peuvent être dépensées immédiatement, ou emmagasinées dans la batterie; en même temps chaque portion du plateau acquiert de l'électricité, la

et pren
aire. M
suite d'
soit d'
dans le
travail
rotation

La pile de

La pile
able la
médiaire
ions au
découpe
à s
lui
attribu
aire à
hence
lui c
lolt
et d
de
gr
Sé
H
à
l'

et prend ensuite une égale quantité d'électricité
traire. Mais quelle que soit la complication de
ces suites d'opérations alternatives, la chaleur totale
de, soit dans la décharge des conducteurs C, B,
et dans les réactions du plateau mobile, équivaut
au travail dépensé pour l'entretien du mouvement
rotation.

La pile de Volta. — Comme elle produit la chaleur, la lumière
et les actions chimiques.

La pile de Volta réalise sous une forme remar-
quable la transformation de l'énergie par l'inter-
médiaire de l'électricité. Les nombreuses applica-
tions auxquelles elle a donné lieu font de sa
découverte une des plus importantes de ce siècle.
À son origine on prévoyait qu'un brillant ave-
nir lui était réservé, et l'empereur Napoléon I^{er}
attribuait un prix de 60,000 francs « à celui qui ferait
un pas à l'électricité et au galvanisme, par ses expé-
riences et ses découvertes, un pas comparable à ce-
qu'avaient fait faire à ces sciences Franklin et
Volta; mon but spécial étant d'encourager, écrit-il,
et de fixer l'attention des physiciens sur cette partie
de la physique, qui est, à mon sens, le chemin des
grandes découvertes. » (Rapport de M. Dumas au
Gouvernement, 1866.)

Ce prix fut décerné à l'illustre chimiste anglais
Humphry Davy, et, ce qui est digne de remarque,
à une époque où la France était en guerre avec
l'Angleterre. Bel exemple de désintéressement, qui

fait le plus grand honneur aux savants français!

De nos jours un prix semblable fut créé par Napoléon III, et, avec un désintéressement non moins grand que celui de leurs devanciers, les savants qui composaient le jury ont décerné le prix à un Allemand, M. Ruhmkorff, mécanicien à Paris, connu dans le monde entier par ses appareils d'électricité. Nous verrons bientôt en quoi consiste la remarquable machine dont il a doté la science et l'industrie.

La pile de Volta est essentiellement formée d'une série de bocaux (fig. 35). Chacun d'eux contient de l'eau et de l'acide sulfurique, puis une lame de cuivre et une lame de zinc amalgamé qui ne se touchent pas. La lame de cuivre d'un bocal est réunie par un corps conducteur à la lame de zinc du bocal suivant. On attache au cuivre qui est libre à l'une des extrémités de la série un fil de cuivre, et au zinc qui est libre à l'autre extrémité un second fil de cuivre; ces deux fils s'appellent *rhéophores*, mot tiré du grec, et qui signifie *porte-courant*. Voici les phénomènes que présente cet appareil, lorsqu'il est parfaitement isolé.

De l'électricité positive apparaît dans la moitié de la série qui est terminée par la lame de cuivre; de là le nom de pôle positif que l'on donne à cette lame. De l'électricité négative apparaît dans l'autre moitié; de là le nom de pôle négatif, donné à la lame de zinc terminale. La tension de ces électricités est habituellement très-faible; il faut qu'il y
vieurs centaines de bocaux pour qu'elle de-



Fig. 35. — Pile voltaïque.

une comparable à celle de l'électricité que développe le frottement dans les machines ordinaires. Si l'on approche très-près l'une de l'autre les extrémités libres des rhéophores, une étincelle jaillit entre elles, mais voici ce qui caractérise la pile, c'est que les étincelles se succèdent comme dans les expériences précédentes, lorsque nous dépensons du travail pour maintenir le mouvement du plateau de la machine de Holtz; la pile produit d'elle-même cette succession d'étincelles, qui peut durer plusieurs mois, comme l'a observé M. Gassiot en Angleterre, avec 3,000 bocaux. En même temps de la chaleur est entretenue dans tout l'appareil.

Quelle est la force motrice dont le travail est dépensé ainsi, et converti en chaleur ?

Le zinc se combine peu à peu avec l'oxygène de l'eau et avec l'acide sulfurique ; il s'y forme un sel qui reste dissous dans l'eau de la pile. Or cette combinaison chimique est un travail moléculaire dépensé ; nous savons déjà qu'elle est accompagnée dans les circonstances ordinaires d'un dégagement de chaleur qui équivaut à ce travail. La même transformation s'accomplit ici, mais dans des circonstances très-différentes.

Ordinairement 1 kilogramme de zinc, se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu d'eau, dégage 40 calories. Le zinc de la pile est enduit d'une couche de mercure, qui l'empêche de se dissoudre dans les mêmes circonstances. Mais dès que les rhéophores sont réunis, et qu'ils constituent avec la pile

un circuit fermé, la dissolution du zinc s'effectue, et la chaleur dégagée se distribue dans tout le circuit, se partageant entre la pile et les rhéophores suivant des lois connues. Plus le fil est court, plus la chaleur créée se concentre dans la pile ; plus le fil est long, plus la part de chaleur qu'il prend est considérable. Mais la somme totale de chaleur qui apparaît dans tout le circuit est invariable, pour la même quantité de zinc dissous. A chaque kilogramme de zinc consommé, correspondent 560 calories créées. Supposons 1000 bocaux ; pour qu'il y ait 1 kilogramme de zinc dissous, il faudra que chaque bocal ait dissous 1 gramme de zinc ; car le même effet se passe dans tous les bocaux ; et les 560 calories auront fait leur apparition en se partageant entre les diverses parties du circuit. Cette loi remarquable a été définitivement prouvée par les expériences de M. Favre.

Ainsi le travail chimique dépensé dans la pile est converti en chaleur dans le circuit voltaïque ; mais quel est le rôle de l'électricité dans cette transformation ? Sans pouvoir expliquer complètement ce rôle, nous pouvons montrer qu'il est analogue à celui que joue l'électricité dans toutes les autres machines électriques.

Le cas le plus simple est celui où la pile est constituée par un seul élément. L'expérience démontre que si cet élément est isolé, le cuivre acquiert de l'électricité positive, et le zinc une quantité égale d'électricité négative. Cette polarisation électrique

sulte évidemment de l'action mutuelle du zinc sur l'acide acidulée, car le cuivre ne s'altère pas quand le courant est établi, tandis que les deux autres parties de l'élément s'altèrent profondément; la polarisation persiste tant que l'action mutuelle peut exercer. Lorsqu'on réunit le zinc et le cuivre de l'élément par un fil conducteur, les électricités produisent le courant allant du cuivre au zinc, et le phénomène ressemble à celui que présente la décharge de la batterie électrique. A peine les électricités ont-elles disparu de l'élément, l'action mutuelle du zinc et de l'acide en font apparaître de nouvelles quantités qui produisent un nouveau courant, et ainsi de suite, de sorte que l'ensemble du circuit voltaïque présente la plus grande analogie avec la batterie électrique, qui serait successivement chargée et déchargée avec une excessive rapidité.

Les décharges qui se succèdent dans les rhéophores y déterminent la création de la chaleur; mais cette chaleur ne représente pas toute l'énergie développée par le jeu des forces moléculaires dans la pile; pour retrouver toute l'énergie de l'action chimique, il faut faire la somme de toutes les quantités de chaleur créées, soit dans la pile, soit dans les rhéophores.

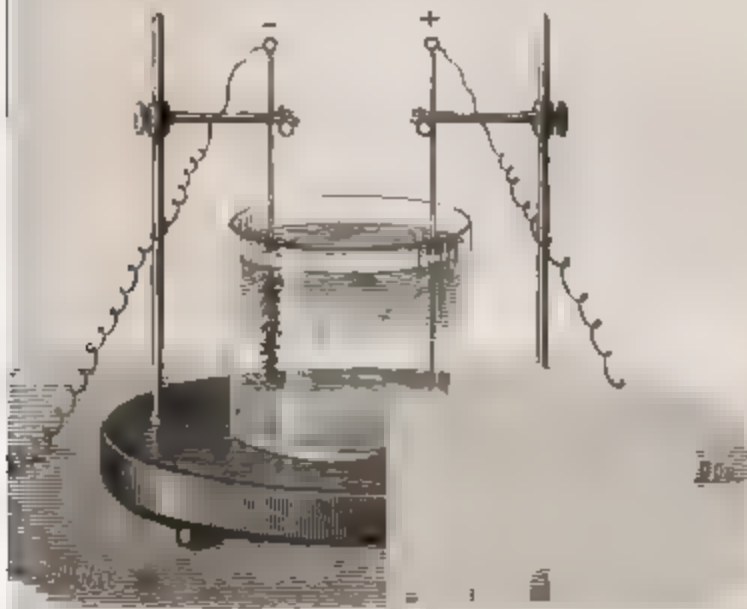
Dès lors n'est-il pas naturel de penser que les électricités se neutralisent aussi bien dans la pile que dans les rhéophores? Et cela nous conduit à la conséquence très-importante, relative à l'origine de la chaleur chimique.

Lorsque les atomes des corps obéissent à leur attraction mutuelle et se combinent, le premier effet qui accompagnerait la destruction de leurs vitesses serait l'apparition des électricités. Leur neutralisation ultérieure serait suivie de l'apparition de la chaleur. Lorsque cette neutralisation s'opère au sein même du système de molécules en activité, on ne perçoit que les effets de la chaleur ; aussi peut-on dans la pratique faire abstraction de l'électricité intermédiaire. Lorsque la neutralisation s'opère en partie dans le système et en partie dans un autre système, on retrouve la chaleur à la fois dans ces deux parties. La transmission de l'énergie d'un système dans l'autre s'opère par l'intermédiaire de l'électricité et elle se manifeste à nos sens par un grand nombre de phénomènes.

On voit par là que l'électricité est une force universelle, qu'elle a pour fonction de distribuer l'énergie entre les parties des corps. Par elle s'accomplissent les transformations les plus merveilleuses, et l'étude du courant nous en donne les plus beaux exemples.

Tout le monde sait qu'on appelle lumière électrique, arc voltaïque, la succession d'étincelles éblouissantes qu'on fait jaillir entre deux pointes de charbon adaptées aux extrémités libres des rhéophores. Cette belle expérience, que nous devons à Humphry Davy, n'est autre que le transport des parcelles de charbon rendues incandescentes par la chaleur créée. Si l'on remplace les pointes de char-

des pointes de métal, l'arc est formé par ce métal, et la coloration de la lumière nous le prouver. Mais la démonstration la plus concluante lorsqu'on projette les rayons lumineux de l'arc sur un prisme, et qu'on en observe le spectre, en plaçant convenablement une lunette au delà du prisme. On peut obtenir sur un écran blanc une image splendide présentant les cou-



36. — Décomposition d'un sel par un courant voltaïque.

leur spectre solaire, avec des raies brillantes, dont la couleur et la position varient avec la nature du sel. Ces raies nous montrent que certains rayons sont émis par chaque vapeur métallique en grande abondance que les autres ; aussi le physicien peut-il reconnaître la nature du métal à l'aspect du spectre obtenu dans cette expérience. Les observations précises ont été faites avec

l'étincelle de la batterie électrique par *Masson* en France, et elles ont conduit *MM. Kirchhoff* et *Bunsen* en Allemagne à une méthode pour découvrir la nature des corps. Son exactitude et sa sensibilité sont telles que déjà quatre métaux nouveaux ont été découverts.

Lorsque les extrémités libres des rhéophores sont plongées dans une solution saline (fig. 56), le rhéophore négatif se couvre de parcelles cristallines du métal contenu dans le sel, et les autres éléments se montrent sur l'autre rhéophore. Ainsi prenons des fils de platine pour rhéophores, et une solution d'azotate de plomb ; ce sel est formé d'acide azotique, d'oxygène et de plomb. Lorsque le courant agira sur lui, il déposera le plomb sur le rhéophore négatif, sous la forme de lamelles brillantes, et l'oxygène ainsi que l'acide azotique sur l'autre rhéophore. Tel est l'expérience capitale qui sert de base à la galvanoplastie. En voici l'explication.

Pour que la décomposition du sel s'effectue, il faut que les attractions mutuelles de ses atomes soient surmontées ; il y a donc un travail intérieur produit, et au travail qui apparaît doit correspondre une quantité équivalente d'énergie qui a disparu. Or le courant a pour rôle de transporter l'énergie créée dans la pile, et jusqu'à présent nous n'avons rencontré que des cas où cette énergie apparaissait comme chaleur. Ici nous avons une partie de cette énergie transformée en travail chimique ; par con-

quent, la chaleur totale mise en liberté dans le circuit doit être moindre que précédemment, pour chaque kilogramme de zinc consommé, et la différence doit être proportionnelle au poids de sel déposé. Il y a plus, si l'on recombinaît le plomb,

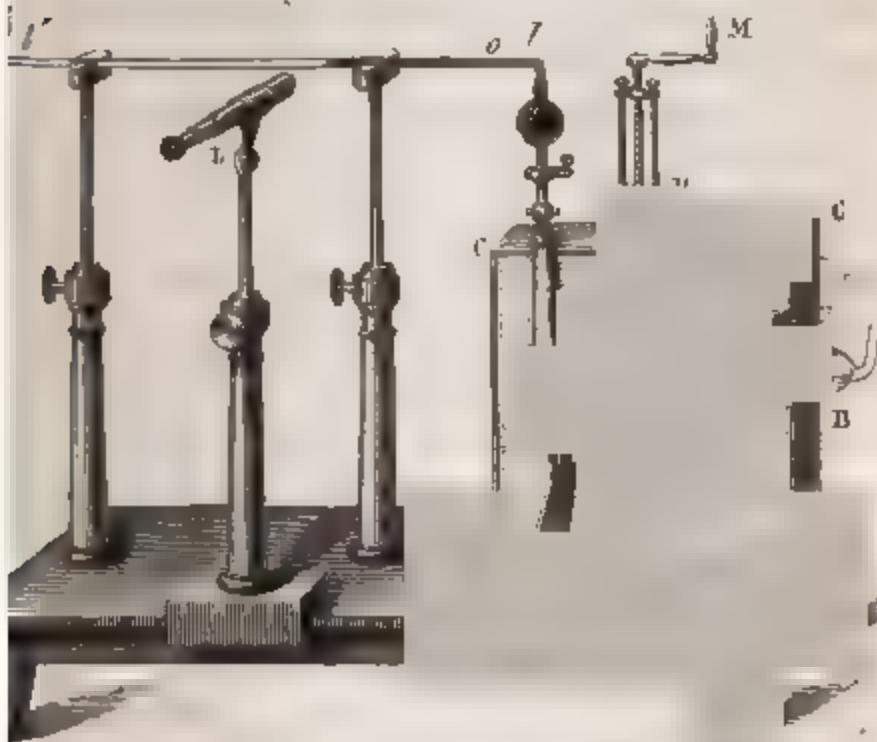


Fig 57 Calorimètre de Favre et Silbermann

hydrogène et l'acide azotique, on créerait une certaine quantité de chaleur ; cette chaleur doit être comparée à celle qui a disparu dans le circuit, lors de la décomposition. On peut dire que la chaleur créée par la pile est en partie mise en liberté dans le circuit, en partie emmagasinée, tenue en réserve dans les produits de la décomposition. Nous retrouvons

là un exemple très-frappant de la conservation de l'énergie.

Toutes les conséquences que nous venons d'établir sont parfaitement conformes aux faits. Les expériences de M. Favre ne laissent aucun doute à cet égard. Vu leur importance, nous donnerons une idée de l'appareil imaginé par MM. Favre et Silbermann qui a servi à ces recherches.

Une grosse sphère de fonte, à laquelle est adapté un tube de verre divisé ll' (fig. 37), est remplie de mercure, dont le niveau se tient dans le tube; elle constitue une sorte de gros thermomètre. Cette grosse sphère porte une moufle de fer m dans laquelle on introduit le corps B qui doit dégager de la chaleur, et un cylindre P contenant un piston d'acier que l'on peut faire monter ou descendre pour amener avant chaque observation le niveau du mercure à un point marqué zéro sur le tube. L'appareil est entouré d'une caisse CC pleine de coton pour empêcher le rayonnement et la conductibilité de troubler l'échauffement du mercure.

Dans une série d'expériences préalables, on introduit dans la moufle des corps chauds qui, en se refroidissant dans l'appareil, lui cèdent des quantités de chaleur connues. On note sur le tube les positions correspondantes du niveau du mercure; puis on construit une échelle de divisions le long de ce tube, dont la simple lecture fait connaître le nombre de calories gagnées par l'appareil. Veut-on mesurer la chaleur dégagée dans la pile et dans les

Rhéophores, on se sert de deux appareils ; dans la moufle de l'un on place la pile, et dans la moufle de l'autre les rhéophores. On n'a plus qu'à noter les divisions où s'arrêtent les niveaux du mercure dans chaque appareil, pour connaître les nombres de calories dégagées. Grâce à la simplicité et à la précision de ce calorimètre, les recherches les plus délicates ont pu être entreprises, et conduire à la découverte des relations les plus remarquables entre les actions diverses qui s'opèrent dans le circuit voltaïque, et dont nous ne pouvons donner qu'une idée dans cet ouvrage.

Les actions chimiques qui s'opèrent dans le circuit voltaïque sont soumises à une autre loi, découverte par le célèbre physicien anglais Faraday.

Lorsqu'on mesure le poids du plomb déposé sur le rhéophore négatif (fig. 36) et les poids de zinc dissous dans les divers éléments de la pile, on trouve que ceux-ci sont égaux entre eux et qu'ils sont en rapport constant avec le premier. Pour 103 grammes de plomb déposé, on a 33 grammes de zinc dissous dans chaque élément. Ces nombres sont justement ceux qui représentent dans quelles proportions le zinc et le plomb peuvent se substituer l'un à l'autre dans les combinaisons chimiques. Ainsi toutes les fois qu'on dissout du zinc et du plomb dans des poids égaux d'acide azotique, le poids du premier est au poids du second comme 33 est à 103. On donne à ces nombres le nom d'*équivalents chimiques*.

Semblablement, si l'on décompose l'eau par le courant, pour 1 gramme d'hydrogène porté sur le rhéophore négatif, on a 33 grammes de zinc dissous dans chaque élément de la pile.

La loi est générale : la quantité de substance déposée sur le rhéophore négatif est chimiquement équivalente au poids de zinc dissous dans chaque élément de la pile.

Parmi les curieux phénomènes que les lois précédentes expliquent, nous citerons le suivant, qui a longtemps embarrassé les physiciens.

Construisez un élément voltaïque, avec une lame de cuivre et une lame de zinc aussi grandes que vous le voudrez, plongées dans de l'acide sulfurique étendu, et réunissez les deux lames par un fil de métal ; vous pourrez rougir, volatiliser ce fil. Il semble donc que cet appareil soit capable de développer des quantités énormes d'électricité, et par conséquent d'énergie. Et pourtant si vous plongez les deux rhéophores dans de l'eau acidulée, vous ne pourrez décomposer l'eau. Au contraire, deux éléments de petites dimensions, disposés comme ceux de la figure 35, produisent un courant incapable de rougir le fil de métal, et décomposent l'eau avec la plus grande facilité.

Voici l'explication de ces effets. Pour que nous puissions décomposer l'eau par le courant, il faut que le poids du zinc dissous soit toujours 33 fois celui de l'hydrogène dégagé. Or 1 gramme d'hydrogène produit, en se combinant avec l'oxygène

pour constituer l'eau, 35 calories environ; et 33 grammes de zinc, en se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu d'eau, produisent 18 calories. Pour dégager 1 gramme d'hydrogène par le courant, il faut donc dépenser 35 calories, et si la pile n'a qu'un seul élément, elle n'en peut produire que 18, nombre inférieur à 35. La décomposition est donc impossible. Mais si nous prenons une pile de deux éléments, nous aurons 36 calories créées, et l'eau trouvera la quantité d'énergie qu'elle doit dépenser. Lorsque 33 grammes de zinc auront été dissous dans chaque élément, il y aura 1 gramme d'hydrogène dégagé, dépensant 35 calories, et 1 calorie seulement aura été distribuée dans tout le circuit sous la forme de chaleur sensible.

IX L'œuvre d'Ampère.

Outre la chaleur et le travail chimique, le courant voltaïque développe dans le circuit un autre genre d'actions qui ont été découvertes par l'illustre Ampère.

En 1820, Ørstedt, professeur à Copenhague, découvrit fortuitement qu'un rhéophore, traversé par un courant, dévie une aiguille aimantée qui est dans son voisinage. Ce genre d'actions, dont nous nous occuperons dans le chapitre suivant, fut étudié avec beaucoup de soin par Ampère, et cette recherche le conduisit à une découverte capitale.

Deux portions quelconques d'un même circuit,

ou de deux circuits différents, exercent l'une sur l'autre une action mutuelle, en vertu de laquelle elles entrent en mouvement, si elles sont convenablement disposées. Ampère imagina une foule d'appareils très-ingénieux, qui lui permirent de réaliser les mouvements les plus variés, attraction ou répulsion, déviation suivie d'équilibre, rotation continue, etc. Dans ces expériences les portions de circuit mobiles acquièrent de la vitesse par l'effet de leur action mutuelle; par conséquent elles

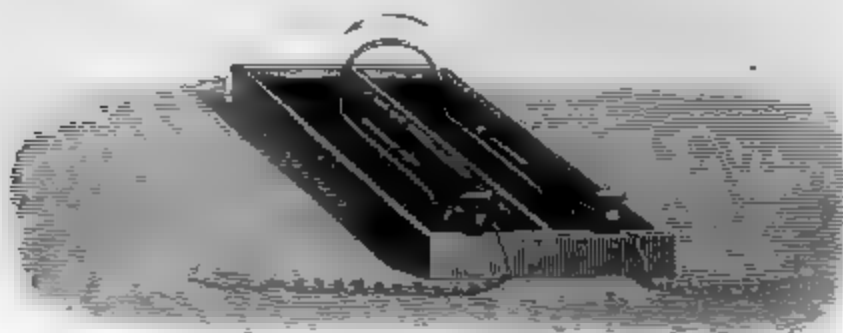


Fig 58. — Répulsion de deux portions consécutives d'un courant voltaïque.

gagnent de la force vive, ou, ce qui est synonyme, du travail mécanique est produit.

Voici quelques exemples de ces phénomènes. Une auge en bois est séparée en deux compartiments par une cloison de même substance, et on y met du mercure (fig. 58); puis on fait flotter sur le mercure un fil de cuivre recourbé de telle façon que ses extrémités s'appuient respectivement sur le mercure de chacun des compartiments; ce fil de cuivre est un conducteur mobile, faisant commu-

niquer les deux masses de mercure. On y plonge ensuite les deux rhéophores d'une pile respectivement en face des extrémités du fil mobile. Immédiatement on voit ce fil fuir les rhéophores. Il y a donc une action mutuelle répulsive entre le flotteur et le mercure, lorsqu'ils sont traversés par un courant voltaïque. Cette observation est d'accord avec

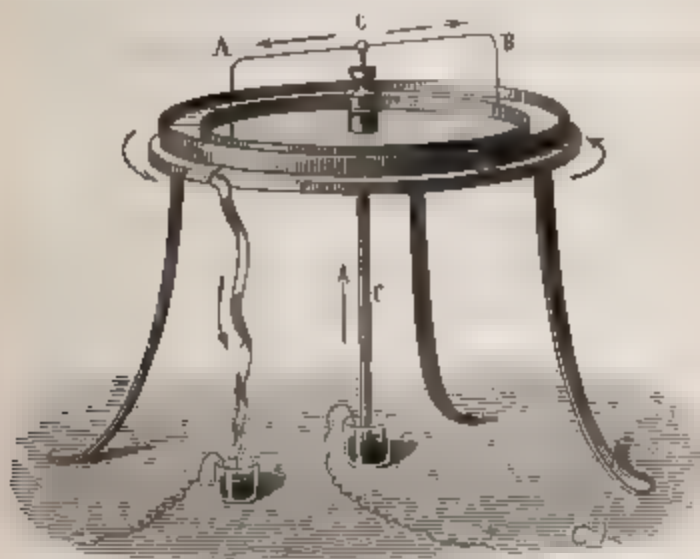


Fig. 39. — Rotation continue d'un courant par un courant

un fait que nous avons déjà signalé, c'est que les parties contiguës d'un corps électrisé se repoussent mutuellement. On en tire habituellement cette conclusion, que deux parties consécutives d'un même courant se repoussent.

Si l'on voulait obtenir du travail à l'aide de ce genre d'action, il faudrait imiter la disposition suivante.

Un vase de cuivre annulaire contient de l'eau acidulée (fig. 39); une colonne de cuivre terminée

par un godet plein de mercure s'élève suivant l'axe du vase, et soutient un fil de cuivre, qui est posé sur le fond du godet par une pointe d'aiguille *O*. Ce fil présente une partie horizontale et rectiligne *AB* et deux parties verticales qui sont soudées à un ruban circulaire immergé dans l'eau de la cuve. Par cette disposition, le fil de cuivre mobile est très-délicatement suspendu par un seul point, et peut tourner d'une manière continue autour de ce point.

Pour faire passer un courant dans ce fil, on adapte un rhéophore au vase de cuivre, et l'autre à la colonne centrale. Supposons que ce dernier soit celui du pôle positif, alors le courant va de la colonne au godet de mercure ; de là il passe dans l'eau de la cuve par les fils *OA*, *OB* ; de l'eau le courant passe au vase de métal, et enfin au rhéophore négatif.

On place ensuite autour de l'appareil un cercle formé d'un fil de cuivre, recouvert de soie et enroulé plusieurs fois sur lui-même. Les extrémités de ce fil sont en contact avec les rhéophores, de sorte qu'un courant traverse toutes les spires. L'action mutuelle de ces spires et du fil mobile le fait tourner dans un sens ou dans l'autre, suivant le sens du courant.

On conçoit la possibilité d'élever un poids à l'aide de cette rotation, et par suite d'obtenir un travail mécanique mesurable ; mais on n'a pas fait d'expérience de ce genre, à cause de la faible puis-

ance d'un pareil moteur. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'on a d'autres moteurs qui utilisent bien mieux la force électrique. Mais sans que nous ayons besoin d'élever un poids, nous voyons la rotation produire un travail, puisque la partie immergée du conducteur mobile surmonte la résistance de l'eau, et puisqu'il y a toujours un frottement au pivot.

Ainsi l'énergie créée dans la pile est maintenant distribuée comme il suit. Une première partie est convertie en chaleur sensible dans tout le circuit ; une seconde est convertie en travail chimique, car l'eau de la cuve de cuivre est décomposée, et l'on y voit les bulles d'hydrogène se dégager sur le ruban circulaire, lorsque la colonne centrale reçoit le rhéophore négatif, ou bien sur le fond de la cuve, au-dessous du ruban, lorsque c'est la cuve qui reçoit le rhéophore négatif. Enfin, la troisième partie de l'énergie est convertie en travail mécanique extérieur. Si l'on arrête le mouvement de rotation, on cesse d'avoir ce travail ; par suite l'énergie ne subit plus que les deux premières transformations. Aussi pour le même poids de zinc dissous dans la pile, et par conséquent pour le même poids d'eau décomposée dans la cuve, on devra trouver plus de chaleur dans tout le circuit, lorsqu'il y a repos que lorsqu'il y a rotation.

Le travail extérieur qu'on peut obtenir à l'aide des courants voltaïques seuls est excessivement petit, en comparaison de l'énergie créée dans la

pile. Pour pouvoir calculer un tel travail, il faut connaître la grandeur de l'action mutuelle de deux petites portions de circuit, puis décomposer par la pensée les circuits qui agissent l'un sur l'autre en petites portions semblables. Connaissant ensuite le déplacement de chacune d'elles, on calcule le travail élémentaire qu'elle effectue, d'après les règles de la mécanique; enfin on fait la somme de tous

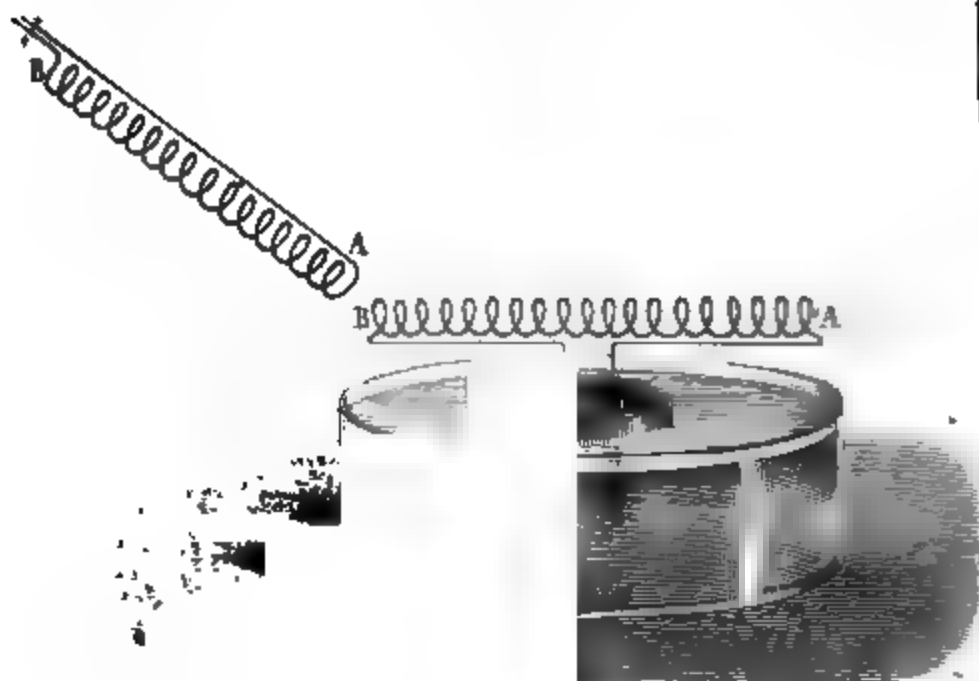


Fig. 40. — Solénoïdes.

ces travaux. On comprendra la faiblesse de cette somme par le résultat suivant.

Lorsque deux portions rectilignes de circuit ont une longueur de 1 mètre, sont placées parallèlement à une distance réciproque de 1 mètre, et conduisent chacune un courant capable de décomposer 9 milligrammes d'eau, elles exercent une action mu-

nelle de 188 milligrammes. Cette action est attractive si les courants sont de même sens, répulsive s'ils sont de sens contraire. Pour produire un tel courant, il faudrait employer un grand nombre d'éléments de Bunsen ordinaires.

Nous citerons un dernier exemple de l'action mutuelle des circuits voltaïques, afin d'en tirer une importante conséquence dans le chapitre suivant.

Un fil de cuivre, recouvert de soie, est enroulé en spirale (fig. 40), et ses extrémités réunies ensemble sont adaptées aux deux rhéophores d'une pile. Ampère, qui a imaginé cette disposition, l'a appelée *solénoïde*. Cet appareil se comporte comme un assemblage de conducteurs circulaires, ayant leurs centres sur une même droite perpendiculaire à leurs plans, et conduisant des courants parallèles et d'égale intensité.

Prenons un second solénoïde et soudons ses extrémités, comme l'a fait M. Pinaud, respectivement à une lame de cuivre et à une lame de zinc, portées par une plaque de liège. Faisons flotter cet appareil sur de l'eau acidulée, et nous aurons réalisé un solénoïde mobile en activité. En effet, la pile est constituée par l'eau et les lames de cuivre et de zinc, et le courant va du cuivre au zinc en traversant toutes les spires du solénoïde.

Lorsqu'on regarde l'une des extrémités d'un solénoïde, le courant traverse chaque spire dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre, ou dans un sens contraire. Appelons cette extrémité

pôle boréal dans le premier cas, et *pôle austral* dans le second. Nous aurons un moyen facile de désigner les extrémités d'un solénoïde.

Eh bien, quand on approche du solénoïde flotteur l'autre solénoïde tenu à la main, on observe que les pôles de même nom se repoussent, tandis que les pôles de noms contraires s'attirent.

Ampère a imaginé une admirable théorie, pour enchaîner entre eux tous les phénomènes de ce genre, qu'il a appelés *électro-dynamiques*. Ayant étudié attentivement et mesuré les circonstances qui accompagnent quelques-uns de ces phénomènes, il a appliqué le calcul mathématique aux lois expérimentales observées, et, sans faire aucune hypothèse sur la nature du courant électrique, il a découvert une formule unique qui exprime comment varie l'action mutuelle de deux portions rectilignes infiniment petites de circuit, lorsqu'on change l'intensité des courants, la longueur de ces portions, leur distance, les angles qu'elles font, soit entre elles, soit avec la droite qui joint leurs milieux.

Quand on considère deux portions quelconques de circuit, on les regarde comme des assemblages de portions rectilignes infiniment petites, et leur action mutuelle s'obtient par les règles ordinaires de la mécanique rationnelle. L'enchaînement donné par Ampère est un bel exemple d'une théorie mathématique des phénomènes physiques qui dépendent d'une même cause, et il est important de

remarquer qu'il est inutile pour l'établir de connaître cette cause, ou de faire quelque hypothèse sur sa nature. Nous verrons bientôt que cette théorie embrasse une autre classe de phénomènes qui jusqu'alors avaient été attribués à une cause différente de l'électricité. L'œuvre d'Ampère ainsi généralisée est le plus beau modèle qu'on puisse recommander à ceux qui veulent s'adonner à l'étude de la physique, et qu'une imagination ardente pousse aux recherches scientifiques.

X. Les courants induits de Faraday.

Aux découvertes de Volta et d'Ampère, vint s'ajouter celle de l'*induction*, faite en 1832 par un célèbre physicien anglais, qui vient de terminer une vie glorieuse, entièrement consacrée à la science et à la vertu. Récemment une éloquente parole exposait l'œuvre de Faraday¹, et il ne sera pas inutile de retracer ici quelques traits de cette grande figure, l'une des gloires de l'Angleterre.

« Le nom de Faraday doit être ajouté à la liste de ceux qui ont été aussi sincères dans leur foi que profonds dans leur science. Les hommes religieux de l'Angleterre constatent que Newton et Faraday, qu'ils considèrent, l'un comme le plus élevé des géomètres, l'autre comme le plus heureux des expérimentateurs, n'ont rien vu dans l'étude de la

¹ Éloge de Faraday, prononcé par M. Dumas à l'Académie des sciences, le 18 mai 1868.

nature qui pût ébranler leur croyance. Newton, pénétrant dans les profondeurs des cieux, assujettissant pour toujours la marche des astres au calcul, et révélant à l'homme les lois du système du monde; Faraday, pénétrant dans les entrailles de la matière, faisant jaillir du choc de ses particules invisibles ou de la rencontre des forces insensibles qu'elles recèlent des pouvoirs merveilleux ou re-

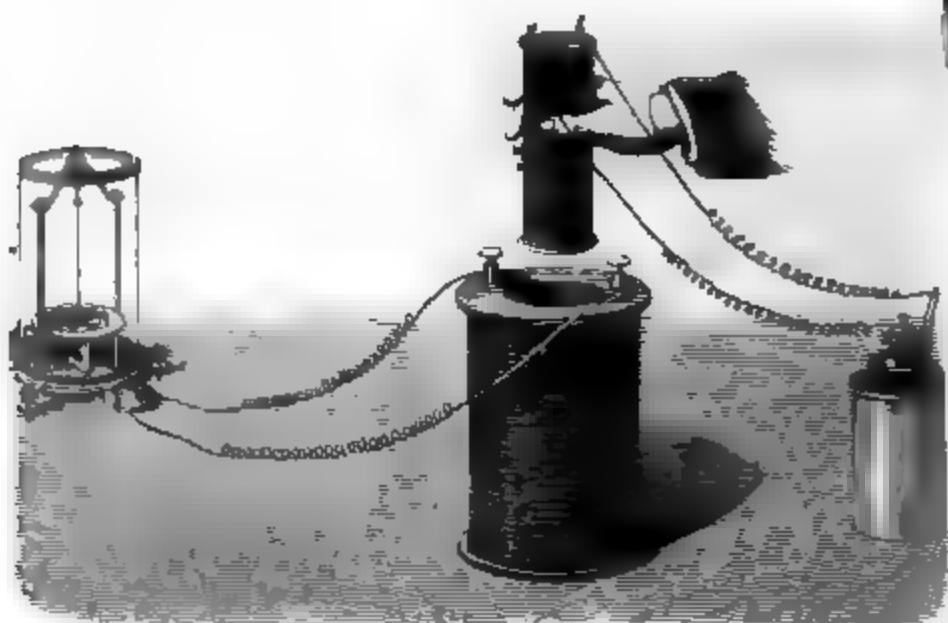


Fig. 41. — Induction faradaique.

doutables, ont également gardé, disent-ils, les pieuses convictions de leur enfance. L'orgueil du succès ne les a jamais enivrés, et tandis que leurs propres découvertes servaient, à côté d'eux, d'arguments aux incrédules, leur conviction personnelle ne s'est pas démentie un instant. » Ce grand penseur avait sur les principes des choses des opinions bien différentes de celles que l'on prête quel-

nefois aux physiciens modernes, à ceux qui consacrent leurs veilles à l'étude du monde matériel. Faraday ne croyait même pas à l'existence de la matière, loin de lui tout accorder; il ne voyait dans l'univers qu'une seule force obéissant à une seule volonté. Ce qu'on appelle matière n'était à ses yeux qu'un assemblage de centres de force. »

Voici en quoi consiste essentiellement la découverte de Faraday.

Prenez deux bobines de fil de cuivre recouvert de soie (fig. 41), adaptez aux extrémités de l'un des fils les rhéophores d'une pile, et réunissez les extrémités de l'autre fil par un conducteur quelconque tel qu'un galvanomètre. Il se développe un courant dans ce dernier, lorsqu'on rapproche ou qu'on éloigne les bobines l'une de l'autre. Dans le premier cas, le courant produit est de sens contraire à celui du courant voltaïque; dans le second cas, il est de même sens. On l'appelle *courant induit*; sa durée est à peu près celle du déplacement des bobines.

On peut interpréter cette expérience de la manière suivante. Considérez deux fils conducteurs, dont l'un AB soit traversé par un courant; d'après le sens du courant, nous savons qu'il y a de l'électricité positive en A, négative en B, et que ces électricités se neutralisent dans le conducteur. Quand on approche un second fil CD du premier, ses électricités apparaissent à ses extrémités, puis elles se neutralisent dans le fil, en produisant un

courant de sens contraire; il indique que l'extrémité C, voisine de A, a pris temporairement de l'électricité négative, et que l'autre D a pris en même temps de l'électricité positive. Il y a donc analogie entre l'induction et l'électrisation par influence. Dans ces deux sortes de phénomènes, il y a polarisation d'un corps primitivement à l'état naturel par une source d'électricité. L'analogie peut être rendue plus frappante par l'expérience suivante.

Prenez pour A et B deux sphères isolées, et donnez-leur des quantités égales d'électricités contraires. Puis placez près d'elles deux autres sphères isolées C, D, qui soient réunies par un fil et conducteur. Elles prendront par influence la polarité. Approchez les respectivement de A et B. Les quantités d'électricité qu'elles contiennent augmenteront et, pendant cette augmentation, un courant temporaire ira de C en D. Éloignez-les; les électricités se neutraliseront partiellement par l'intermédiaire du fil conducteur, et vous aurez un courant allant de D vers C.

La différence essentielle que présentent ces diverses manières de produire un courant par influence, consiste dans l'inégale tension de l'électricité libre. Elle est excessivement faible et souvent inappréciable, quand les systèmes AB, CD forment deux circuits fermés. Mais une étude attentive des faits déjà connus conduit à ne point séparer, quant à la cause, les phénomènes élec-

ques en deux classes distinctes, à savoir : les phénomènes de tension, et ceux de courant. Cette séparation n'existe point dans la nature, et dans tout phénomène électrique il faut considérer à la fois ces deux genres d'effets, lesquels se succèdent ou s'accomplissent simultanément dans des proportions variables suivant la disposition des appareils. Puisque le courant induit est occasionné par le déplacement d'un circuit à l'état naturel par rapport à un circuit traversé par un courant permanent, il est aisé de prévoir qu'il est possible de produire un courant induit continu, par un déplacement continu. Une loi remarquable, découverte en Allemagne par M. Lenz, en 1834, indique dans quelles circonstances on réalise ce genre d'induction.

Prenez deux circuits distincts qui agissent l'un sur l'autre, conformément à la loi d'Ampère, lorsqu'ils sont traversés par des courants ; puis, laissant l'un d'eux dans l'état où il se trouve pour l'expérience électro-dynamique, supprimez la pile de l'autre, et mettez à sa place un simple conducteur. Dès que vous déplacez à la main l'un de ces circuits, vous produisez un courant induit dont le sens est contraire à celui du courant voltaïque, qui serait capable de produire le même déplacement dans l'expérience électro-dynamique.

Exemple : Le solénoïde à main de la figure 40 étant animé par la pile, il y a attraction entre les fils A et B : notez le sens du courant qui parcourt

ce solénoïde. Puis remplacez la pile par un galvanomètre, et approchez à la main les extrémités A et B ; vous observerez dans le fil du solénoïde un courant de sens contraire au précédent. Ce courant sera de très-courte durée, parce que le rapprochement ne peut lui-même durer qu'un instant.

Mais prenez l'appareil à rotation continue de la figure 39. Remplacez la pile qui animait le conducteur circulaire fixe par un galvanomètre, et faites tourner à la main le fil mobile AB, qui conduit le courant de la pile comme dans notre expérience électro-dynamique ; vous observerez un courant induit dans le conducteur circulaire ; ce courant durera tant que vous entretiendrez la rotation. Voilà un nouveau moyen d'engendrer l'électricité par le travail mécanique.

XI. Du rôle de l'électricité en général.

Il est à remarquer que dans ces expériences le courant induit a une origine mécanique, comme celui de la machine de Holtz ou de la machine de Nairne, que l'énergie est simplement transformée par l'intermédiaire de l'électricité. Habituellement le moteur qui développe le travail mécanique nécessaire est notre bras, et la quantité d'énergie que dépensent nos muscles se retrouve dans le circuit sous forme de chaleur ; puis elle passe aux corps voisins par rayonnement ou par conductibilité. Lorsque nous employons le courant pour décompo-

er un corps, nous emmagasinons une portion de cette énergie dans les atomes du corps, et cette portion peut rester longtemps en réserve; elle reparaît sous forme de chaleur, quand les mêmes atomes se combinent de nouveau entre eux, et ces transformations continuent indéfiniment avec des intermittences. Cette énergie peut être tenue en réserve dans les atomes d'une substance alimentaire, et si, par hasard, nous en faisons usage, nous rentrerions en possession de cette énergie. Mais entre l'opération qui nous a enlevé cette énergie et celle qui nous la restituerait, il pourrait y avoir une série de transformations intermédiaires. Il est évident que l'énergie partie d'un corps revient très-rarement à sa source; ce sont des quantités égales d'énergie, venues d'ailleurs, qui lui succèdent, et qui maintiennent l'équilibre. Ainsi notre muscle qui vient de fournir une certaine quantité d'énergie dans nos expériences, réparera ultérieurement ses pertes par notre alimentation. Mais l'énergie qu'il a perdue se retrouve quelque part dans l'univers; elle a passé par notre muscle, venant d'une source inconnue; elle sera conservée, elle est la loi dictée par le Créateur.

En résumé la force électrique sert à la transformation de l'énergie; elle permet à cette transformation de s'opérer immédiatement, par les courants, elle la tient en réserve par la polarité. Les corps qui retiennent l'énergie temporairement sous l'influence de la force électrique exercent entre eux

des actions mutuelles attractives ou répulsives. Quand ils perdent ensuite l'énergie emmagasinée en eux, ils perdent aussi leurs propriétés attractives ou répulsives.

Une quantité donnée d'électricité est capable de deux rôles différents, suivant qu'elle est en réserve, ou en action. Ainsi, pour décomposer 9 grammes d'eau, il faut dépenser certaines quantités égales des deux électricités. Les mêmes quantités, étant tenues en réserve dans deux conducteurs isolés, déterminent entre eux une attraction qui dépend de leurs distances. En comparant les résultats de diverses expériences, MM. Weber et Kohlrausch ont trouvé que si ces corps sont deux sphères, dont la distance soit de 1 kilomètre, leur attraction mutuelle équivaut à la pression d'un poids supérieur à 2 billions de kilogrammes. Ces nombres font bien ressortir la différence essentielle de la pile et des machines électriques à frottement. La pile met en jeu d'énormes quantités d'électricité, à condition que l'électricité soit dépensée à mesure qu'elle apparaît; mais cette électricité ne peut acquérir une forte tension; deux conducteurs mis en communication avec les pôles d'une pile isolée, ne reçoivent que très-peu d'électricité. Au contraire une machine de Nairne ou toute autre analogue donne beaucoup d'électricité à un corps conducteur, mais il faut un temps assez long pour que cela ait lieu.

Dans l'économie de la nature, l'électricité agit plutôt par les courants, et par suite elle sert d'in-

termédiaire à des transformations dont nous ne voyons guère que le commencement et la fin. A de rares intervalles seulement les effets de tension ap-



Fig. 42. Paratonnerre.

paraissent, c'est le tonnerre et les éclairs, mettant en jeu d'énormes quantités d'électricité qui étaient tenues en réserve dans les nuages, et qui se neu-

tralisent tout à coup avec d'immenses étincelles. Tous les phénomènes que nous étudions dans nos laboratoires se reproduisent d'une façon grandiose et souvent terrible. Mais le génie de l'homme peut par de sages inventions dompter ces forces gigantesques, et détourner les malheurs qui le menacent. Une tige de métal (fig. 42), qui communique avec les profondeurs de la terre, et qui s'élève au-dessus d'une habitation, suffit pour la préserver de la foudre. Par l'influence du nuage électrisé, la région qui porte cette tige est électrisée à son tour, et la tension de l'électricité contraire à celle du nuage devient énorme au sommet de la pointe. De continuelles décharges électriques s'opèrent entre cette pointe et le nuage, sous forme d'aigrettes faiblement lumineuses, et le nuage est peu à peu ramené à l'état naturel. Non-seulement le paratonnerre préserve le voisinage, mais encore il enlève au nuage l'énergie qui le rendait dangereux. On peut dire que le paratonnerre éteint les orages. Hommage à l'illustre physicien de Philadelphie qui a doté l'humanité de cette admirable invention !

CHAPITRE VII

LE MAGNÉTISME ET L'ELECTRO-MAGNÉTISME

I. La polarité magnétique

On connaissait au temps de Thalès, 600 ans avant notre ère, une pierre noire ou brune qui attirait le fer. On la trouvait sur une montagne de Lydie, voisine de la ville de Magnésie ; de là vient le nom de magnétisme que nous donnons aujourd'hui à la cause des propriétés de cette pierre. Platon l'appelait pierre d'Héraclée ; Sophocle, pierre de Lydie, parce qu'on la trouvait aussi dans les localités de ce nom. Au moyen âge on la désigne encore sous le nom de pierre de l'Inde ; aujourd'hui on l'appelle communément pierre d'aimant. C'est à Gilbert, médecin anglais qui vivait à la fin du seizième siècle, que nous devons les premières notions précises sur les phénomènes du magnétisme. Deux siècles plus tard Coulomb établit une théorie de ces phénomènes

qui est encore en usage dans l'enseignement, bien qu'elle ne satisfasse plus aux conditions d'une bonne théorie, car non-seulement elle repose sur une hypothèse relative à la nature du magnétisme, mais en outre elle ne peut plus enchaîner entre eux tous les faits connus aujourd'hui, et les immortelles découvertes d'Ampère, Arago, Faraday, etc., ont rendu



Fig. 43 Fantôme magnétique.

tout à fait inadmissible le fluide magnétique d'Épinus et de Coulomb. La méthode expérimentale veut que les phénomènes soient étudiés et comparés entre eux, sans qu'on se préoccupe de leur cause intime.

Un corps est un aimant lorsqu'il attire la limaille de fer et qu'il présente au moins deux centres

tion, doués de propriétés antagonistes. Si vous placez un aimant ordinaire dans la limaille de fer, et si vous le retirerez couvert de houppes formées de grains de limaille. Si vous placez l'aimant sous une feuille de carton, et si vous saupoudrez cette feuille avec la limaille, vous obtiendrez un dessin, qu'on appelle *fantôme magnétique* (fig. 43). Ce dessin est très-régulier, lorsqu'on a soin de donner de petites secousses au carton, pour laisser aux



Fig. 44 — Action mutuelle de deux aimants.

grains de fer la liberté de céder à l'action magnétique. Ces grains se rassemblent en lignes, dont la loi géométrique est facile à déterminer, elles partent de deux points situés vers les extrémités de l'aimant, qu'on appelle *pôles magnétiques*. Cette expérience fait connaître la loi d'attraction et prouve que l'action de l'aimant sur le fer s'exerce à travers le carton. On obtiendrait le même effet en remplaçant le carton par toute autre substance, à l'exception du fer.

Suspendez maintenant par un fil l'aimant débarrassé de la limaille (fig. 44), et vous le verrez prendre une direction déterminée, qui est à peu près celle de la ligne sud-nord. On appelle *pôle nord*, le pôle tourné vers le nord, et *pôle sud*, l'autre.

Un second aimant ayant été l'objet d'une étude semblable, il est très-facile de reconnaître, en présentant à l'aimant suspendu les pôles du second aimant tenu à la main, la loi suivante :

Les pôles de même nom se repoussent, et les pôles de noms différents s'attirent. Ainsi se trouve prouvé l'antagonisme des deux pôles d'un même aimant.

Un aimant peut avoir un nombre de centres d'attraction supérieur à deux. On reconnaît comme précédemment que les centres sont alternativement de noms différents. Si le premier attire le pôle nord de l'aimant suspendu, le second le repousse, le troisième l'attire, etc. On appelle ordinairement ces centres des *points conséquents*.

Nous pouvons aisément rattacher au principe de la polarité magnétique l'action de l'aimant sur la limaille de fer. Prenons en effet un cylindre de fer et plaçons-le près d'un aimant ; il deviendra lui-même un aimant à deux pôles, et le pôle voisin de l'aimant sera de nom contraire à celui de l'aimant. Mais le fer ainsi placé est un aimant temporaire ; il perd son activité à mesure qu'on l'éloigne de l'aimant fixe, et reprend l'état naturel lorsqu'il est suffisamment éloigné. Dans l'expérience du fantôme magnétique, chaque grain de limaille est un petit

aimant temporaire, et les grains consécutifs s'attirent par leurs pôles contraires.

Ainsi le fer s'aimante par l'influence d'un aimant, de même qu'un conducteur isolé s'électrise par l'influence d'une source électrique ; mais la différence de ces deux phénomènes est très-grande. Le conducteur amené au contact de la source électrique gagne définitivement de l'électricité, qu'il conserve après la séparation ; tandis que le fer aimanté temporairement ne peut conserver de magnétisme



Fig. 45. — Expérience de l'aimant brisé

après son contact avec l'aimant. Il rentre toujours à l'état naturel quand on l'éloigne.

Si on présente à l'aimant un cylindre d'acier, il se comporte d'abord comme le cylindre de fer : il acquiert la polarité magnétique, mais lentement, tandis que le fer l'acquerrait très-rapidement. D'autre part, lorsqu'on éloigne de l'aimant l'acier aimanté par influence, il conserve sa polarité, il ne rentre pas à l'état naturel. On dit habituellement qu'il y a dans l'acier une *force coercitive* qui est la cause de cette différence entre l'acier et le fer. Mais ce mot n'explique rien, et sert uniquement à rap-

peler cette différence d'effet. Les aimants dits artificiels sont des morceaux d'acier, aimantés d'une manière analogue.

La constitution d'un aimant nous est révélée par une curieuse expérience de Gilbert. On prend une aiguille d'acier aimantée, et ayant deux pôles (fig. 45), on la casse en plusieurs fragments, et l'on constate que les moitiés voisines de deux fragments consécutifs ont des pôles contraires. En rapprochant ces fragments, et reconstituant l'aiguille aimantée primitive, on voit disparaître ces pôles ; ils se neutralisent donc mutuellement.

On conclut de cette observation qu'un aimant est un assemblage de petits aimants élémentaires, orientés par files parallèles, et dans lesquels les pôles de même nom sont tournés du même côté.

La polarité de l'aimant est une conséquence mathématique de la polarité de chaque élément, comme on le prouve par le raisonnement, sans qu'il soit nécessaire de faire aucune hypothèse.

II. Identité du magnétisme et de l'électricité.

Il était réservé à Ampère de découvrir la véritable analogie qui existe entre le magnétisme et l'électricité, et de rattacher à une même cause des phénomènes qui jusqu'à lui avaient été attribués à des causes distinctes. Les faits qui suivent conduisent en effet à admettre que les aimants et les corps électrisés sont sous l'empire d'une seule force, la

électrique, et que la diversité des phénomènes est due à la diversité de structure des corps.

Quand Oerstedt eut découvert la déviation d'une boussole aimantée sous l'influence d'un conducteur traversé par un courant, Ampère, Biot, Savart, Poisson, démontrèrent que ce phénomène était un



Fig. 46 — Rotation d'un courant par un aimant

particulier d'une action plus générale, laquelle se trouve toujours entre un circuit voltaïque et un aimant, quelles que soient leurs positions relatives. En employant des supports convenables, on réalise des mouvements les plus variés, soit de l'aimant, soit d'une portion de circuit voltaïque. Parmi les expériences nombreuses qui furent faites à cette

époque, nous citerons les suivantes, parce qu'elles rentrent plus particulièrement dans notre sujet.

Servons-nous d'un appareil semblable à celui qui a été décrit dans le chapitre précédent (fig. 46) : supprimons le conducteur circulaire fixe et plaçons un aimant vertical dans l'axe de rotation du conducteur mobile. Si la colonne centrale est en communication avec le rhéophore positif de la pile, et

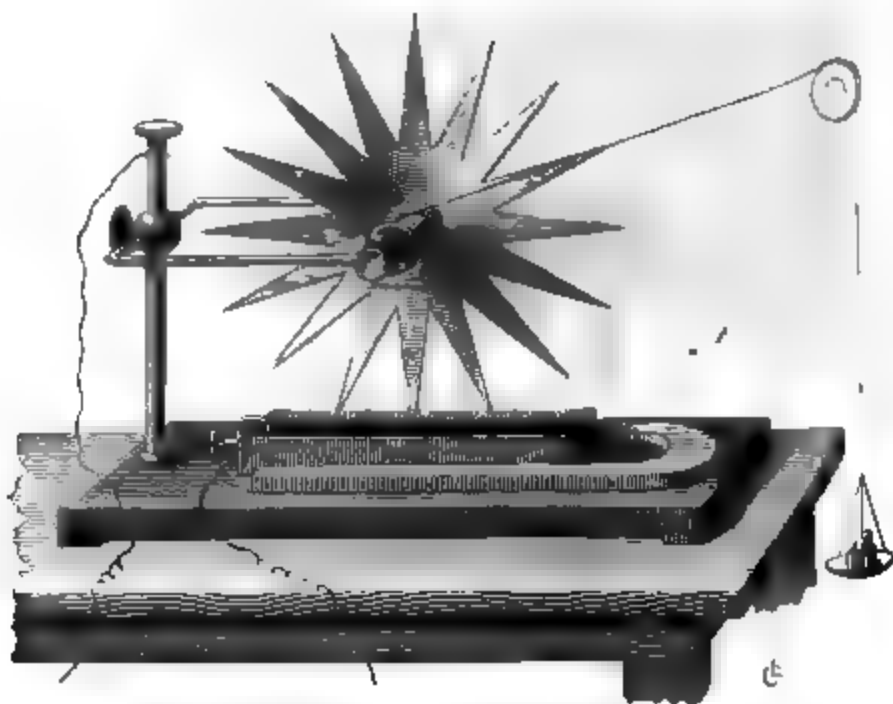


Fig. 47. — Roue de Barlow.

si l'aimant est au-dessous de la cuve annulaire, avec son pôle sud en haut, nous verrons l'équipage tourner dans le sens de la rotation des aiguilles d'une montre. Nous obtenons donc du travail mécanique par l'action mutuelle de l'aimant et d'un circuit voltaïque. Il semble que l'aimant se comporte

comme le conducteur circulaire fixe de notre expérience précédente. La rotation est plus rapide avec l'aimant qu'avec le conducteur circulaire, et peut, en employant un aimant puissant, obtenir un travail mécanique directement mesurable.

La disposition suivante, due au physicien anglais Row, rend cette détermination très-facile.

Une roue de cuivre, découpée comme on le voit sur la figure 47, afin qu'elle soit aussi légère que possible, est portée par un axe horizontal. Sa partie inférieure plonge dans une petite auge contenant du mercure, et cette auge est placée entre les deux pôles d'un aimant en fer à cheval. On fait communiquer les coussinets qui portent l'axe de la roue avec l'un des rhéophores d'une pile, et le mercure de l'auge avec l'autre rhéophore. On voit aussitôt la roue tourner très-rapidement, dans un sens qui dépend du sens du courant et de la position des pôles de l'aimant. Si l'axe de la roue porte une spirale, on peut élever un poids à l'aide de ce mouvement de rotation et par suite obtenir un travail mesurable en kilogrammètres. On pourrait par ce moyen vérifier la loi de la distribution de l'énergie dans le circuit voltaïque, telle qu'elle a été formulée dans le chapitre précédent. On trouverait que le travail produit est proportionnel à une certaine quantité de chaleur disparue dans le circuit.

Déjà l'analogie d'un aimant avec un courant électrique est manifeste; mais nous en avons un exemple encore plus frappant.

Présentons au solénoïde flotteur (fig. 40) un aimant, nous trouverons que les pôles de même nom se repoussent, tandis que les pôles différents s'attirent, exactement comme si le solénoïde était un aimant.

En général, à toute expérience faite à l'aide d'un aimant et d'un courant électrique correspond une expérience faite à l'aide de deux courants ; il suffit de substituer un solénoïde à l'aimant. Bien plus, l'action mutuelle d'un courant et d'un aimant peut se calculer à l'aide d'une formule, qui exprime l'action d'un élément de courant sur un pôle magnétique. Cette formule a été déduite d'observations faites sur un aimant, sans qu'on ait introduit dans le calcul aucune hypothèse sur la cause du magnétisme. Elle conduit au même résultat que si l'on imagine l'aimant remplacé par un solénoïde et si l'on calcule l'action mutuelle du solénoïde et du courant à l'aide de la formule d'électro-dynamique donnée par Ampère. L'action mutuelle d'un courant et d'un aimant suit donc la même loi que celle d'un courant et d'un solénoïde, et l'identité des effets conduit naturellement à admettre l'identité des causes.

Nous savons qu'un aimant est un assemblage d'éléments doués de la polarité magnétique. Nous pouvons maintenant assigner à cette polarité son origine électrique ; il suffit de considérer les éléments magnétiques comme de petits solénoïdes, orientés de façon que leurs pôles de même nom se trouvent

tournés du même côté, et par conséquent de concevoir des courants électriques circulant autour des groupes moléculaires qui composent l'aimant.

Dans le fer, ces courants s'établissent très-facilement, sous l'influence d'un aimant; mais ils disparaissent ou se neutralisent dès que cette influence est supprimée. Dans l'acier et la pierre d'aimant, au contraire, ces courants persistent après leur création.

Cette conception est évidemment une hypothèse; nous ne la donnons pas comme un fait d'expérience. Elle rend très-manifeste l'origine électrique des propriétés des aimants. Mais on doit remarquer que la conception des éléments magnétiques est indépendante de cette hypothèse, et que l'idée d'attribuer leur polarité à la force électrique est une conséquence rationnelle des lois numériques qui ont été observées. En d'autres termes, il est inutile d'introduire dans la théorie des phénomènes magnétiques une force particulière: la force électrique suffit. Il est vrai que nous ignorons comment cette force produit les effets que nous observons; comment elle établit la polarité électrique et la polarité magnétique; mais nous ne savons pas davantage comment la force calorique et la force pesanteur agissent dans les corps, et notre but est d'établir les relations des phénomènes naturels, abstraction faite de leur cause intime. A ce point de vue nous devons accepter l'admirable théorie d'Ampère, sans chercher à nous figurer ce qui se passe dans

les éléments magnétiques, ce que sont les courants électriques.

Les découvertes qui ont suivi celle d'Ampère ont pleinement confirmé sa théorie ; c'est à partir de cette époque que la science de l'électricité a reçu les perfectionnements les plus remarquables, et qu'elle a commencé à se vulgariser avec une étonnante rapidité, grâce aux applications merveilleuses auxquelles elle a conduit. Il suffit de rappeler la télégraphie et les machines électro-magnétiques pour faire ressortir l'importance du mouvement scientifique qui a suivi l'œuvre d'Ampère. Au milieu des nombreux usages que l'homme a su faire de la force électrique, des mille transformations de l'énergie qu'il a pu obtenir et varier à son gré, par l'intermédiaire du magnétisme et de l'électricité, il serait difficile, si l'on n'avait pas la théorie d'Ampère, de tracer une voie aisée qui permit de les embrasser d'un coup d'œil. Grâce à cette théorie, une telle entreprise n'est pas impossible, et nous pouvons la tenter, sans aborder les détails.

III. Aimantation du fer par un courant électrique.

Si l'on dispose un fil de cuivre horizontalement au-dessus du solénoïde flotteur (fig. 40), ce dernier tourne sur lui-même et se place dans une direction perpendiculaire à celle du fil, aussitôt que celui-ci est traversé par un courant électrique. Ce phéno-

mène rentre dans la classe de ceux dont Ampère a donné la théorie.

En généralisant, nous dirons que le fil conducteur du courant tend toujours à amener un solénoïde dans une direction perpendiculaire à la sienne.

Plaçons maintenant une tige de fer perpendiculairement à notre fil, et assimilons cette tige à un assemblage de solénoïdes infiniment petits, orientés de toutes les manières possibles. Chacun d'eux va tendre à se placer perpendiculairement au fil, et par conséquent parallèlement à la longueur de la tige. Il résultera de l'action mutuelle du courant et des solénoïdes ou éléments magnétiques une orientation de ces derniers ; tous les pôles de même nom se tourneront du même côté, et la tige de fer deviendra un aimant à deux pôles. On peut même prévoir de quel côté sera le pôle nord de cet aimant, en suivant les règles de l'électro-dynamique.

Si on enroule plusieurs fois le fil conducteur du courant autour de la tige de fer, chaque spire agira de la même manière, mais avec une plus grande intensité que le fil rectiligne, de sorte que l'aimantation du fer sera plus puissante (fig. 48).

Enfin, dès qu'on supprimera le courant dans le fil conducteur, les éléments magnétiques cesseront d'être orientés, et l'aimantation cessera.

Telles sont les prévisions de la théorie. Ces phénomènes ont été observés pour la première fois par Arago et par Ampère, en 1820, immédiatement

après l'expérience d'Ørstedt. Une pièce de fer entourée d'un fil de cuivre recouvert de soie, afin que les spires soient isolées, s'appelle *un électro-aimant*. Elle devient un aimant temporaire sous l'influence d'un courant qui traverse le fil. On voit sur la figure 49 un électro-aimant attirant une grande quantité de pointes de fer.

En augmentant l'intensité du courant, on augmente la puissance magnétique de la pièce de fer,

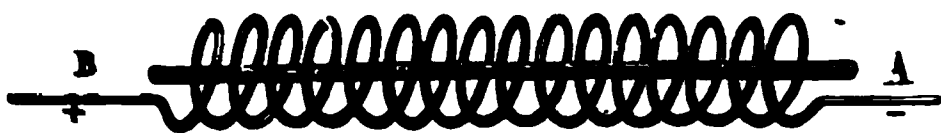


Fig. 48. — Hélice magnétisante.

mais jusqu'à une certaine limite, qui dépend de la dimension du fer. M. Ruhmkorff construit un électro-aimant dans lequel le fer a la forme d'un fer à cheval, et pèse 550 kilogrammes ; le fil de cuivre qui est enroulé autour du noyau de fer a une longueur de 2 kilomètres $\frac{1}{2}$, et un diamètre de 4 millimètres environ. On peut lui faire porter un poids de 10,000 kilogrammes suspendu à une pièce de fer qu'on appelle *armature*, et qui est attirée par l'électro-aimant quand le courant passe.

Lorsqu'un circuit voltaïque est établi entre deux endroits quelconques, qui peuvent être très-éloignés l'un de l'autre, et qu'un électro-aimant se trouve dans le circuit à l'une des stations, on peut, en se plaçant à l'autre station, ouvrir ou fermer le circuit, et par suite rendre à volonté magnétique le fer de l'électro-aimant. Dès lors son armature peut être

attirée au gré de l'opérateur, et faire mouvoir par un mécanisme convenable les signaux d'un appareil. Tel est le principe du télégraphe électrique. Il a été appliqué avec succès sous cette forme



Fig. 49 - Électro-aimant.

par M. Wheatstone, en Angleterre, vers 1840.

Mais déjà antérieurement à M. Wheatstone, M. Stenheil en Allemagne, M. Morse en Amérique, avaient employé le courant électrique de diverses manières.

Les premiers essais à l'aide de l'électricité ont

été faits en 1774 par Lesage, de Genève. Avant la découverte de la pile voltaïque, on se servit de la machine électrique ordinaire et des électroscopes. Après la découverte de la pile, Seebeck, de Munich, essaya vers 1811 le courant et la décomposition de l'eau. Puis, après la découverte d'Erstedt en 1820, Ampère songea à l'appliquer à la télégraphie; mais on ne commença à obtenir de résultats satisfaisants, au moins pour les grandes distances, qu'à partir de 1837. L'introduction des électro-aimants a levé toutes les difficultés qui s'étaient jusqu'alors présentées.

IV. Les machines électro-magnétiques.

Il est très-facile d'obtenir du travail mécanique à l'aide du courant voltaïque, par l'intermédiaire des électro-aimants. Supposons que l'armature de fer d'un électro-aimant soit liée à un axe par un organe de transmission, et qu'en oscillant elle fasse tourner cet axe; pour la faire osciller par l'électricité, il faut la disposer devant les pôles de l'électro-aimant, et faire passer le courant lorsqu'elle se trouve éloignée; elle est alors attirée. Au moment où l'armature va être le plus près possible de l'électro-aimant, il faut supprimer le courant; la vitesse acquise ramène l'armature à sa première position. En continuant à faire passer et à supprimer alternativement le courant aux instants convenables, on obtiendra l'oscillation de l'armature

et par suite la rotation de l'axe. Cet axe porte une roue massive, appelée volant, pour régulariser le mouvement, et on transmet le mouvement aux outils à l'aide de courroies, comme avec une machine à vapeur : l'armature joue simplement le rôle du piston moteur.

Une pièce indispensable dans une telle machine, qu'on appelle *électro-magnétique*, est l'interrupteur, destiné à fermer et ouvrir alternativement le circuit voltaïque, afin que le courant soit lancé dans l'électro-aimant et arrêté aux instants convenables.

C'est en 1859, à Saint-Petersbourg, que les premières tentatives furent couronnées d'un véritable succès. Une machine électro-magnétique, inventée par M. Jacobi, fut établie sur un bateau à aubes, et lui fit remonter la Néva avec douze personnes. Depuis cette époque on a imaginé un nombre considérable de machines de ce genre, et les dispositions les plus ingénieuses ont été mises en usage. Bien qu'il n'entre pas dans notre sujet de traiter les applications de l'électricité, nous ne pouvons passer sous silence les résultats pratiques auxquels on est arrivé. Il est très-intéressant de voir si les espérances que beaucoup de personnes fondent sur l'emploi des moteurs électro-magnétiques sont légitimes.

Nous savons déjà comment le travail est obtenu avec une machine à vapeur. La combustion du charbon dans le foyer met en liberté une quantité déterminée d'énergie sous forme de chaleur. Une

portion de cette énergie est convertie en travail par l'intermédiaire de la vapeur; le reste est simplement transporté aux corps environnants par rayonnement et conductibilité. Comme résultat pratique, on obtient 270,000 kilogrammètres en une heure, en dépensant 2 kilogrammes environ de charbon: c'est le travail d'un cheval-vapeur. Le prix de ce travail est environ de 10 centimes.

Considérons maintenant une machine électro-magnétique. La dissolution du zinc dans la pile est une combinaison chimique, analogue à une combustion; elle met en liberté une quantité déterminée d'énergie sous forme de chaleur. Une portion de cette énergie est convertie en travail par l'intermédiaire du courant; le reste est distribué dans tout le circuit voltaïque sous forme de chaleur, et se dissipe ensuite dans les corps environnants. La meilleure machine sera celle dans laquelle la proportion d'énergie transformée en travail sera la plus grande, et par conséquent celle qui consommera la moindre quantité de zinc pour produire une quantité donnée de travail. Or, d'après les expériences que M. E. Becquerel a faites sur les machines de l'Exposition universelle de 1855, la meilleure machine électro-magnétique doit consommer 2^k,2 de zinc pour produire 270,000 kilogrammètres par heure. Le prix de ce travail est de 1 fr. 50 environ, c'est-à-dire 15 fois plus grand que celui du même travail obtenu avec la machine à vapeur. Cette considération ferait

rejeter immédiatement les machines électro-magnétiques au point de vue industriel.

Mais il faut remarquer que ces machines sont plutôt destinées à de petits travaux intermittents, qu'alors leur puissance est bien inférieure à celle d'un cheval-vapeur. Une machine à vapeur de même puissance pourrait dans ces conditions être beaucoup moins avantageuse. Elle exige une surveillance continuelle; elle ne se prête pas aux intermittences du travail; elle peut faire explosion; enfin le travail qu'elle produit coûte seulement 5 fois moins que celui de la machine électro-magnétique : celle-ci est donc dans certains cas préférable.

Il est intéressant de comparer sous un autre point de vue les deux sortes de moteurs. Quelle est dans l'un et l'autre la proportion d'énergie convertie en travail?

2 kilogrammes de charbon dégagent en brûlant 15,000 calories; 270,000 kilogrammètres représentent la même quantité d'énergie que 655 calories. Cette quantité n'est que $\frac{1}{25}$ de la première. C'est ce qu'on appelle le *coefficient économique* réel de la machine à vapeur.

2 $\frac{1}{2}$ de zinc dégagent dans leur combinaison chimique avec l'oxygène de l'eau et l'acide sulfurique 12,276 calories. Sur cette quantité d'énergie, 655 calories sont transformées en travail par la machine électro-magnétique, c'est $\frac{1}{20}$ de l'énergie totale.

L'énergie n'est donc pas beaucoup mieux utilisée dans les machines électro-magnétiques que dans les machines à vapeur. Dans les unes et les autres, la plus grande partie de l'énergie dépensée est dissipée sous forme de chaleur.

V. Les courants magnéto-électriques.

La théorie d'Ampère est encore conforme aux phénomènes d'induction par les aimants que Faraday a découverts. Considérez un aimant et un conducteur placé dans son voisinage. Si ce dernier est traversé par un courant, il y a une action mutuelle, qui tend à changer les positions relatives de l'aimant et du conducteur. Ainsi la roue de Barlow nous a montré un conducteur mis en mouvement par l'action d'un aimant ; supprimez la pile qui produisait le courant et remplacez-la par un galvanomètre ; puis opérez à la main la rotation de la roue dans le même sens que précédemment ; vous observerez au galvanomètre un courant continu de sens contraire à celui que produisait la pile.

En général, à toute expérience relative à l'action mutuelle d'un aimant et d'un circuit voltaïque correspond une expérience d'induction, et le courant induit dure autant de temps que le mouvement imprimé à l'un ou l'autre. Telle est l'extension de la loi de Lenz, dont nous avons déjà parlé dans le *chapitre précédent*.

Les phénomènes d'induction sont beaucoup plus faciles à produire avec une grande intensité par les aimants que par les courants voltaïques seuls. Aussi trouvons-nous une nouvelle application des électro-aimants, c'est la génération de la lumière électrique à l'aide du travail mécanique.

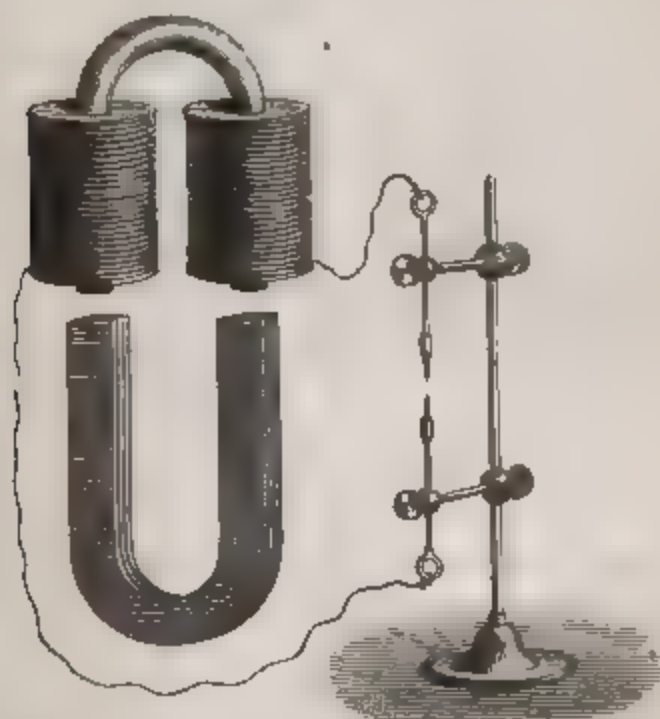


Fig. 50. — Principe des machines magnéto-dynamiques.

Prenons un électro-aimant en fer à cheval (fig. 50), et adaptons aux extrémités du fil conducteur qui l'enveloppe deux baguettes de charbon, terminées en pointes. Approchons rapidement les faces polaires de cet électro-aimant des pôles d'un puissant aimant fixe ; un courant électrique va parcourir le *circuit formé par le fil et les charbons*, rougir leurs

pointes et donner entre elles un point lumineux. Éloignons l'électro-aimant, un courant de sens contraire au précédent sera engendré et donnera encore un point lumineux entre les pointes de charbon. Renouvelons rapidement le rapprochement et l'éloignement; nous engendrerons une suite de courants alternativement de sens contraires, une suite de points lumineux qui se succéderont sans intermittence apparente; nous aurons la lumière électrique, mais nous dépenserons en même temps du travail mécanique pour entretenir le mouvement de l'électro-aimant, et il y a évidemment une relation déterminée entre l'intensité de notre lumière et la grandeur du travail dépensé.

En réalité, le mouvement détermine dans le noyau de fer de l'électro-aimant des alternatives d'aimantation et de désaimantation. Ces modifications de l'aimant déterminent à leur tour les courants induits dans le fil conducteur. Enfin ces courants donnent lieu à de la chaleur qui se distribue dans toutes les parties du circuit, et dont une portion seulement apparaît aux pointes de charbon sous forme de lumière. C'est ainsi que le travail dépensé se trouve finalement converti en chaleur, et qu'ici, comme dans tous les exemples déjà cités, la force électrique sert à transformer l'énergie.

Il est maintenant facile de comprendre une machine magnéto-dynamique, telle que celle de Nol-



Fig. 51. — Machine de Nollet.

Et, aujourd'hui construite par une compagnie (*Alliance*), pour les phares.

Plusieurs aimants puissants sont ajustés, à des intervalles égaux, sur une couronne circulaire fixe (fig. 51), le plan moyen de chacun d'eux est dirigé suivant un rayon, et les pôles sont tournés vers le centre. Des électro-aimants en nombre égal sont ajustés semblablement sur une seconde couronne circulaire, concentrique, et mobile autour du centre. Les pôles de ces électro-aimants sont tournés vers la couronne fixe, et viennent passer devant les pôles des aimants, lorsqu'on fait tourner la couronne mobile. Le fil de chaque électro-aimant est mis en communication avec les rhéophores qui aboutissent aux charbons à l'aide d'une pièce particulière portée par l'axe de rotation, de sorte que les courants induits vont tous passer par les charbons. Enfin la couronne mobile est mise en mouvement par une machine à vapeur.

Considérons un des électro-aimants en mouvement. Quand il s'approche d'un des aimants fixes, un courant est excité dans son fil; lorsqu'il s'en éloigne, un second courant de sens contraire succède au premier. Mais l'électro-aimant se rapproche bientôt de l'aimant fixe qui suit; alors est excité un troisième courant de même sens que le premier et ainsi de suite.

Tous les électro-aimants se comportent simultanément de la même manière; on peut donc réunir tous leurs fils en un fil unique enroulé successive-

ment autour de tous les noyaux de fer, et dont les extrémités aboutissent à l'axe métallique de rotation et à une virole de métal fixée sur cet axe par l'intermédiaire d'une virole isolante. Deux ressorts s'appuient respectivement sur l'axe et sur la virole et communiquent avec les rhéophores.

On conçoit que les aimants fixes de la machine de Nollet puissent eux-mêmes être remplacés par des électro-aimants : alors il faudra une pile pour engendrer un courant capable de maintenir aimantés ces électro-aimants. On aura toujours une transformation de travail en chaleur par l'intermédiaire du magnétisme et de l'électricité ; mais l'emploi de la pile présentera une seconde transformation, celle de l'énergie moléculaire en chaleur opérée dans tout le circuit de cette pile. Or cette transformation est inutile, lorsqu'on a besoin seulement de conserver le magnétisme : il est bien plus naturel de transformer les noyaux de fer en acier et de les aimanter une fois pour toutes, puisqu'on sait que l'acier conserve de lui-même le magnétisme. L'emploi des électro-aimants dans cette machine est donc vicieux.

Voici un procédé très-ingénieux qui permet d'employer les électro-aimants ; l'idée en est due à M. Wheatstone, et il a été réalisé récemment par M. Ladd à Londres. Un modèle de cette nouvelle machine donnant abondamment la lumière électrique fonctionnait à l'Exposition universelle de 1867. Aujourd'hui M. Ruhmkorff construit à Paris des



Fig. 52. — Machine de Ladd.

machines de ce système destinées à l'enseignement. Les extrémités polaires d'un électro-aimant en C à cheval A (fig. 52) sont façonnées de manière qu'elles laissent entre elles un espace cylindrique B. Dans cet espace se trouve une pièce que l'on voit représentée dans la figure 53. Elle se compose de deux électro-aimants de M. Siemens qui sont juxtaposés bout à bout, dans deux positions perpendiculaires. L'un d'eux est formé par un noyau de fer dont les surfaces polaires sont sur un cylindre de même diamètre que l'espace cylindrique B, et sur lequel le



Fig. 53. Bobine de Siemens.

conducteur isolé est enroulé parallèlement à l'axe. Lorsque ce double électro-aimant est placé dans l'espace cylindrique B, on peut le faire tourner autour de son axe à l'aide d'un moteur quelconque, par exemple avec la main, en se servant d'une manivelle et d'une courroie de transmission. Pendant la rotation les surfaces polaires des électro-aimants mobiles s'approchent et s'éloignent alternativement des pôles de l'électro-aimant fixe A, de sorte que des courants induits peuvent se développer, si ce dernier est aimanté.

Or voici le trait caractéristique de cette invention. Supposons que le noyau de fer A soit faiblement ai-

manté, et que le fil de l'un des électro-aimants mobiles D soit mis en communication avec le fil de l'électro-aimant fixe A, à l'aide d'une pièce particulière située au bout de l'axe de rotation, qu'on appelle commutateur. Dès qu'on fera tourner la machine, de faibles courants induits seront engendrés dans le fil de l'électro-aimant D et lancés dans une direction constante à travers le fil de l'électro-aimant A. Le fer de celui-ci acquerra donc une plus grande puissance magnétique. Mais il agira plus énergiquement sur l'électro-aimant D, et par conséquent les courants qui y sont induits augmentant d'intensité, ils accroîtront de nouveau le magnétisme de l'électro-aimant A, et ainsi de suite.

Les deux électro-aimants A et D se renforcent ainsi mutuellement et atteignent au bout d'un temps très-court une puissance qu'ils conservent tant que le mouvement de rotation est entretenu, et qui augmente avec la rapidité de ce mouvement, au moins jusqu'à une certaine limite.

Maintenant que nous savons comment le travail dépensé est employé à produire l'aimantation, il est aisé de comprendre comment le second électro-aimant mobile C sert à produire le courant et la lumière électrique. Il suffit que les extrémités de son fil aboutissent à une pièce analogue à celle de la machine de Nollet, qui les fasse communiquer avec les rhéophores, et les phénomènes déjà décrits se reproduisent avec une intensité remarquable.

En disposant dans le circuit de l'électro-aimant C

un voltamètre, on décompose très-aisément l'eau; en interposant un fil de platine de $\frac{1}{2}$ de millimètre de diamètre, et de 30 centimètres de longueur, on le voit rougir dès que la machine est en mouvement.

Le fer de l'électro-aimant A n'étant pas tout à fait pur conserve toujours un peu de magnétisme, de sorte qu'on n'a pas besoin de lui en donner, pour amorcer en quelque sorte la machine, quand on veut s'en servir. La figure 52 représente un circuit formé par la bobine qui tourne dans la cavité B, un fil fin de platine E, et deux baguettes de charbon très-minces F qui sont maintenues appliquées l'une contre l'autre par un ressort. Quand on fait tourner les bobines mobiles, le fil est rougi et les baguettes de charbon donnent une lumière éblouissante.

La machine de Ladd offre une analogie frappante avec la machine de Holtz. Une première et très-faible excitation magnétique dans l'une, électrique dans l'autre, ayant été donnée à l'une des pièces de l'appareil, une quantité indéfinie de travail mécanique peut être ensuite convertie en énergie de forme quelconque, par l'intermédiaire de courants électriques.

Les opérations qui s'effectuent dans les diverses parties de ces appareils ont donc un caractère commun. Ce sont de simples actes, qui par eux-mêmes sont incapables de produire ou de dépenser de l'énergie; mais qui accompagnent les transformations d'énergie dont nous observons les résultats.

Les mots *polarité électrique*, *polarité magnétique*

désignent de tels actes, et quoique nous ne puissions, dans l'état actuel de la science, nous représenter exactement le déplacement moléculaire qui leur correspond, leur emploi dans cette acception

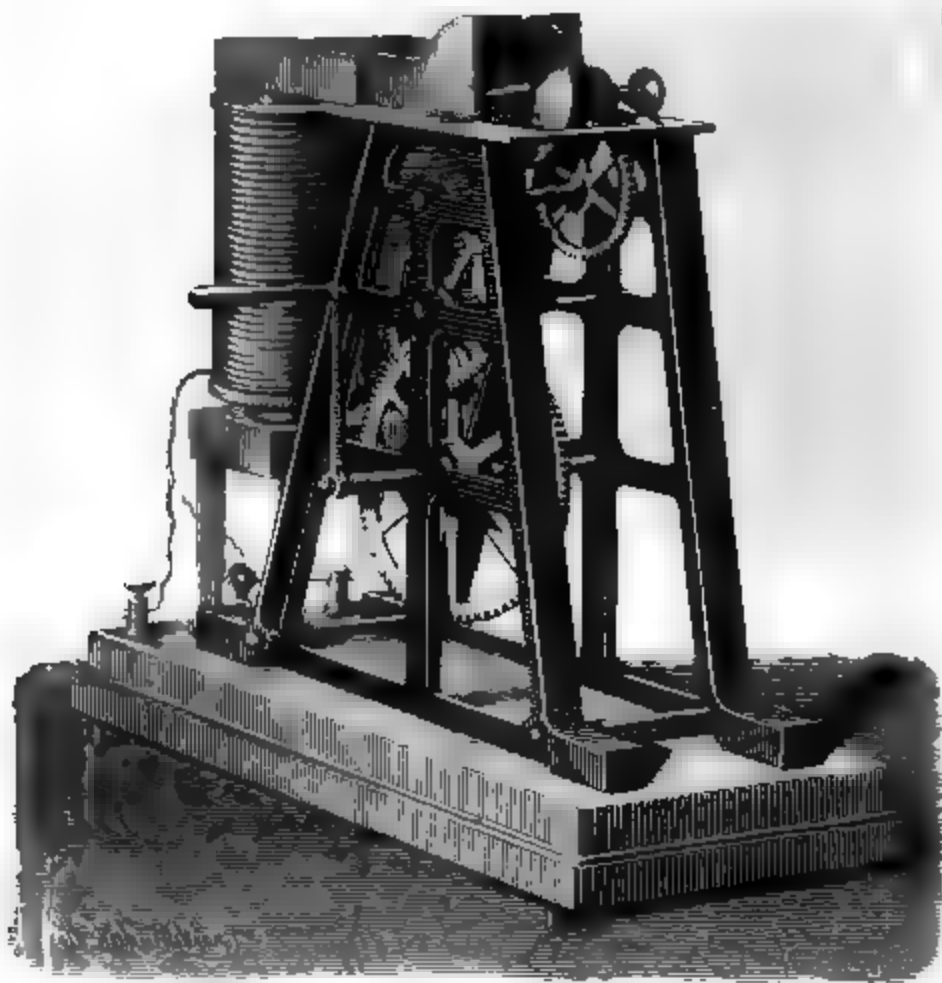


Fig 54. Appareil de Foucault.

bien définie est de la plus grande utilité pour l'explication des phénomènes.

Les phénomènes de l'induction se produisent toujours dans un corps conducteur, lorsqu'il se meut dans le voisinage d'un circuit voltaïque ou d'un ai-

mant. Ils sont plus ou moins accessibles à l'observation immédiate, suivant la forme du corps ; mais ils se manifestent par la chaleur que les courants induits développent dans le corps, et qui peut être très-appreciable.

Nous devons à Foucault, dont la science déplore la perte prématurée, une belle expérience, dans laquelle on réalise la conversion du travail en chaleur, par l'intermédiaire du magnétisme et de l'induction.

On donne aux pôles d'un électro-aimant une forme telle qu'on puisse faire tourner entre eux un disque de cuivre (fig. 54). Le disque étant mis en mouvement à l'aide d'un système de roues dentées, le travail qui a été dépensé pour produire le mouvement est représenté par la force vive du disque. Dès qu'on fait passer un courant voltaïque dans le fil de l'électro-aimant, le noyau de fer acquiert du magnétisme, des courants sont induits dans le disque mobile, et ils engendrent de la chaleur. En même temps l'action mutuelle des pôles de l'aimant et du disque détruit sa vitesse, et on le voit s'arrêter brusquement. La chaleur créée par l'arrêt du disque équivaut à la force vive qu'il perd, et, par conséquent, au travail primitivement dépensé.

Si l'on agit sur la manivelle pour continuer le mouvement de rotation, on éprouve une résistance, comme si le disque était plongé dans un liquide visqueux ; mais la chaleur apparaît d'une manière continue, et elle élève graduellement la tempéra-

ture du disque ; on peut lui faire atteindre aisément la température de fusion de la cire. L'énergie développée par le bras de l'opérateur est complètement transformée en chaleur.

Aucun de ces effets ne se produit si l'électro-aimant est à l'état naturel.

VI. La machine de Ruhmkorff.

Une des plus curieuses transformations qui aient été réalisées dans ces dernières années à l'aide de l'induction est la production de l'électricité statique par le courant voltaïque. Nous avons vu comment une machine électrique ordinaire peut emmagasiner l'énergie dans une batterie, et comment cette énergie reparait ensuite lorsque les électricités des armatures de la batterie se neutralisent à travers un corps conducteur, en y donnant lieu au courant. Il était naturel de penser que l'électricité d'une pile pouvait aussi jouer le même rôle, charger une batterie, et produire ensuite tous les effets de tension qui sont propres à l'électricité de frottement. C'est Masson qui, vers 1842, a obtenu les premiers résultats, indiquant la voie qu'il fallait suivre pour résoudre le problème. M. Ruhmkorff, constructeur à Paris, se mit à l'œuvre, et ses courageux efforts furent couronnés d'un légitime succès. Aujourd'hui la machine de Ruhmkorff est une des merveilles de l'électricité ; elle charge une batterie puissante en quelques secondes ; elle donne



Fig. 85. — Bobine de Ruhmkorff.

des étincelles de 50 centimètres de longueur dans l'air ordinaire, de 6 mètres dans l'air raréfié; elle illumine les mines à des distances considérables, et sert à l'éclairage des mines de houille, etc. Son importance est telle qu'elle a valu à son inventeur le prix de 50,000 francs donné par l'empereur pour la meilleure application de la pile.

Nous indiquerons les principes sur lesquels repose cette remarquable machine, dont les lois ne sont d'ailleurs qu'imparfaitement connues, et qui est appelée à concourir efficacement au progrès de la science.

Un fil de cuivre isolé est enroulé en spirale autour d'un faisceau de fil de fer A (fig. 55). On le voit séparé de l'appareil, au bas de la figure. L'une des extrémités X de ce fil aboutit à l'un des pôles d'une pile, et l'autre à une couche de mercure recouverte d'alcool, B, le second rhéophore de la pile. Y communique avec une pointe de platine, placée au-dessus du mercure. Un autre fil de cuivre isolé, d'un diamètre inférieur à $\frac{1}{10}$ de millimètre, et d'une longueur de plusieurs kilomètres, est enroulé autour d'un cylindre de verre, et forme une grosse bobine C, qui entoure le faisceau de fer A; les extrémités de ce long fil communiquent avec deux conducteurs, isolés par des pieds de verre. Nous appelons ce fil le fil induit. Enfin les armatures d'un condensateur électrique D, analogue à la batterie, communiquent par des fils de métal respectivement avec le mercure et la pointe de platine

de l'interrupteur B. Ce condensateur est ordinairement renfermé dans la boîte sur laquelle est placée la bobine.

Les travaux de plusieurs physiciens ont amené l'introduction de ces diverses pièces dans l'appareil. Ainsi l'on doit à Foucault l'interrupteur à mercure et alcool, à M. Fizeau le condensateur électrique, à M. Poggendorff une disposition particulière du fil induit, qu'il est superflu de décrire ici. M. Ruhmkorff, ajoutant ses propres observations à celles de ces savants, a su triompher d'une foule de difficultés et réaliser les indications de la théorie avec un succès inespéré. Son habileté et sa modestie lui ont conquis les sympathies universelles, et ce n'est pas sans admiration que l'on songe à l'humble ouvrier de Hanovre, qui débutait en 1840 par la construction d'un remarquable appareil de Melloni, et dont le nom est devenu aujourd'hui européen. C'est en 1838 que M. Ruhmkorff commença à se faire remarquer. Auditeur assidu au cours de physique de la Sorbonne, il eut un jour l'occasion de montrer à M. Pouillet un appareil de Clarke qu'il avait construit dans ses loisirs. Le professeur lui en demanda un semblable. Deux ans après, M. Ruhmkorff construisit pour le Conservatoire un appareil de Melloni. Le savant italien fut émerveillé de la perfection de cet appareil, et dès lors la réputation du jeune artiste fut assurée.

Examinons le jeu de l'appareil.

Les phénomènes de tension qu'on utilise sont

aux qui s'accomplissent lorsque le circuit formé par la pile et le faisceau A est brusquement ouvert. Ce sont les seuls dont nous nous occuperons ici. Supposons donc la pointe de platine en contact avec le mercure B. Le courant de la pile traverse le fil qui entoure le fer A, et aimante celui-ci. Tant que ces choses sont dans cet état, le fil induit C ne présente aucune modification. Vient-on à séparer la pointe de platine du mercure, une étincelle jaillit dans l'alcool à l'interruption, et immédiatement les armatures du condensateur D acquièrent les électricités contraires. En même temps, le faisceau de fer A tend à perdre son magnétisme. Les électricités du condensateur se neutralisent par le circuit qui forme la pile et le fil du faisceau A, et produisent un courant de très-courte durée qui traverse le circuit dans un sens opposé à celui du courant primitif qu'engendrait la pile. L'effet de ce courant instantané est de ramener brusquement le fer A à l'état naturel, tandis que sans ce courant il reviendrait dans un temps beaucoup plus considérable.

La disparition du magnétisme dans le fer équivaut à la suppression instantanée d'un aimant voisin d'un conducteur. Ce conducteur est ici le fil induit C ; il se trouve donc polarisé par influence. Une des moitiés acquiert de l'électricité positive, l'autre moitié acquiert une quantité égale d'électricité négative. Si les conducteurs isolés EE auxquels aboutissent les extrémités du fil induit sont

en contact, les électricités se neutralisent immédiatement ; si ces conducteurs sont séparés par une distance convenable, les électricités qui s'y trouvent détachent les particules de leurs surfaces et il se forme un jet de parcelles métalliques allant de l'un à l'autre ; les électricités se neutralisent encore par cette voie et l'étincelle jaillit. Enfin, si la distance des conducteurs EE est trop grande, la neutralisation s'opère dans le fil C, et il n'y a pas d'étincelle.

Pour charger une batterie M, on met l'une de ses armatures en communication avec l'une des extrémités E du fil induit, et on approche l'autre extrémité F à une certaine distance d'un conducteur G qui communique avec la seconde armature de la batterie (fig. 55). On réitère alors plusieurs fois l'étincelle dans l'intervalle, en faisant osciller la pointe de platine au-dessus du mercure B, afin que le circuit voltaïque soit alternativement fermé et ouvert. Après quelques étincelles la batterie est chargée, et on peut la séparer de la machine pour s'en servir comme d'ordinaire.

Nous ne chercherons pas dans ce livre à suivre pas à pas les opérations intermédiaires qui déterminent ici la transformation de l'énergie. Nous devrions sortir du cadre que nous nous sommes tracé. Qu'il nous suffise d'énoncer cette importante conclusion : la machine de Ruhmkorff permet de conserver, d'emmagasiner, sous forme d'électricité statique, une certaine quantité d'énergie empruntée au travail chimique de la pile.

La figure 55 représente encore un long tube de verre contenant de l'air raréfié HII, et un autre tube habilement contourné pour dessiner le mot *Ruhmkorff*, et dans lequel il ne reste que des traces d'air. Aux extrémités de ces tubes sont ajustés des fils de métal que l'on fait communiquer respectivement avec les conducteurs E, E. A chaque oscillation de l'interrupteur B l'étincelle jaillit dans l'intérieur du tube, ce qui produit un bel effet dans l'obscurité.

VII. Le magnétisme et le diamagnétisme.

La théorie du magnétisme imaginée par Ampère conduit encore à une conséquence parfaitement conforme à une classe de phénomènes qui ont été récemment découverts. Si le magnétisme est simplement l'orientation de courants électriques moléculaires, il ne doit pas être une propriété exclusive du fer et de ses combinaisons. Autrement il faudrait admettre que les atomes du fer fussent seuls capables d'acquérir la polarité électrique, ce qui est peu vraisemblable. Or il est bien reconnu aujourd'hui que tous les corps de la nature sont plus ou moins magnétiques, c'est-à-dire qu'ils produisent des effets explicables par des courants électriques moléculaires. Les différences que présentent les corps à ce point de vue tiennent à l'intensité de ces courants et à leur direction.

Dès 1828, Lebaillif trouvait que tous les corps

étaient soumis à l'action des aimants. Mais déjà avant lui, en 1778, Brugmanns avait observé un phénomène tout à fait inattendu, à savoir la répulsion du bismuth par un aimant. Ce métal était donc antagoniste du fer, qui, comme nous l'avons dit, est attiré par l'aimant.

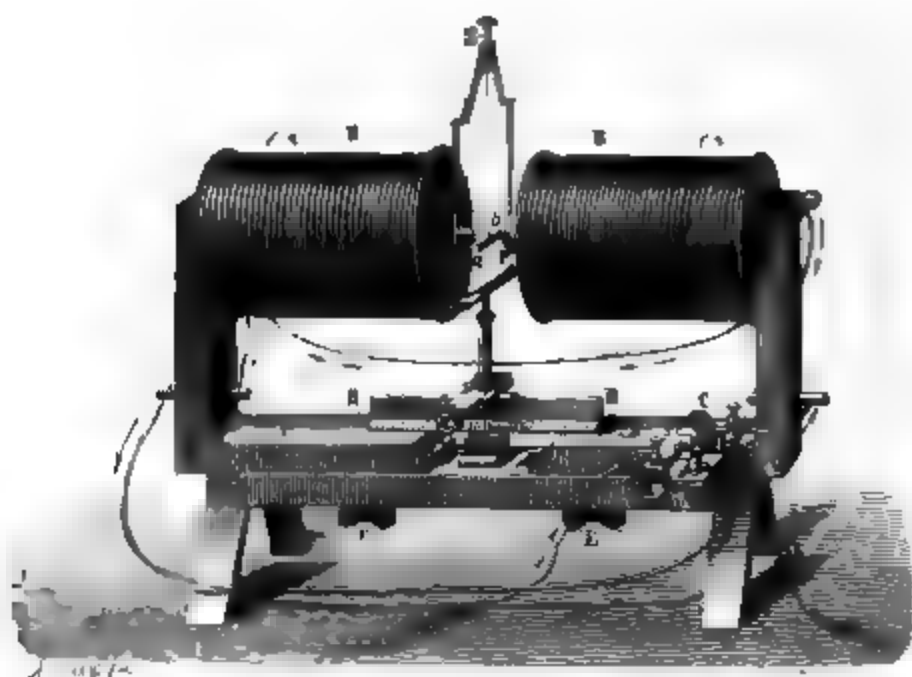


Fig. 56 — Appareil pour le diamagnétisme.

C'est Faraday qui découvrit la véritable loi de l'action des aimants sur tous les corps, et après lui de belles recherches ont accru considérablement nos connaissances sur ce sujet.

Il faut employer des aimants ou des électro-aimants très-puissants pour rendre appréciable cette action. La figure 56 représente l'appareil en usage. Le fer de l'électro-aimant BB a une forme telle que ses extrémités soient en ligne droite, et soient enve-

loppées par le fil conducteur du courant; les pôles P sont séparés par un intervalle de quelques centimètres, dans lequel on suspend par un fil de soie non tordu le corps *ab* que l'on veut soumettre à l'action du magnétisme. Lorsque le corps ainsi suspendu est en repos, on fait passer le courant dans le fil de l'électro-aimant, et on voit aussitôt le corps se mouvoir et se placer après quelques oscillations dans une position déterminée. On reconnaît que tous les corps se partagent en deux classes. Les uns sont attirés par l'aimant, comme le fer, et se placent suivant la ligne des pôles; les autres sont repoussés, comme le bismuth, et se placent perpendiculairement à la ligne des pôles. On appelle les premiers *paramagnétiques*, et les seconds *diamagnétiques*. Les uns et les autres présentent des pôles contraires à leurs extrémités, tant qu'ils sont soumis à l'influence de l'aimant; mais cette polarité n'est que temporaire, comme celle du fer pur; on ne connaît pas de substance diamagnétique qui conserve le magnétisme comme l'acier ou la pierre d'aimant, ou au moins les faits de ce genre qui ont été signalés n'ont-ils pas une grande certitude.

Faraday a prouvé d'une manière très-frappante que les substances diamagnétiques subissent une modification moléculaire, que leurs molécules s'orientent sous l'influence des aimants. Les extrémités polaires de l'électro-aimant étant creuses, on peut diriger un faisceau de rayons lumineux pola-

reux dans l'espace de tube que forment ces extrémités, et interposer entre les pôles un corps diamagnétique transparent, tel que le verre pesant, ou le verre contenant du plomb et du bore.

Dès qu'on fait passer le courant dans l'électro-aimant, on observe certaines modifications dans les propriétés des rayons qui ont traversé ce verre. Comme si les positions de ses molécules avaient été changées. Ces modifications cessent dès que le courant ne passe plus : ce qui prouve que les molécules reprennent leurs positions ordinaires.

On ne saurait contester l'identité des causes du magnétisme ordinaire et du diamagnétisme : tous ces phénomènes sont dus à la force électrique, quel que soit le mécanisme moléculaire, quelle que soit l'espèce de mouvement que nous désignons par le mot vague de courant électrique.

Il n'y a une force unique présidant à ces transformations mystérieuses de l'énergie suffit pour qu'elles soit enchaînées entre elles, pour qu'on puisse les prévoir en appliquant le raisonnement à quelques principes simples, qui sont des vérités expérimentales, et par conséquent cette idée doit être acceptée, tant qu'on ne connaîtra pas de faits qui lui soient contraires. Aussi, pouvons-nous dire que la synthèse des phénomènes électriques est accomplie : nous n'avons plus à attendre des progrès de la science qu'une théorie mathématique, qui établisse toutes les lois numériques de ces phénomènes et les relations de ces lois, en partant de

quelques principes fondamentaux, suggérés par observation, et indépendants de toute hypothèse sur l'essence de la force électrique. Le jour où une telle théorie apparaîtra, un grand progrès sera réalisé ; il ne sera pas moins grand que ceux qui ont été réalisés au dix-huitième siècle par la théorie newtonienne, et de nos jours par la théorie mécanique de la chaleur.

C'est que si la gravitation explique le mouvement des masses visibles qui s'agitent dans l'espace, si la chaleur et la lumière jouent le rôle d'agents révélateurs entre ces masses, séparées les unes des autres par des distances immenses, l'électricité présente un caractère non moins important. Par elle, l'énergie se transmet, se conserve, se transforme. Si les phénomènes électriques ne semblent pas, au premier coup d'œil, aussi universels que les autres phénomènes physiques, c'est que nous les connaissons depuis hier seulement, que notre attention a dû se porter d'abord sur les corps terrestres, afin que nous puissions y découvrir les lois de l'électricité, en les soumettant à des investigations du laboratoire. Mais déjà nos observations s'étendent : l'électricité atmosphérique, le tonnerre, la direction des boussoles, les aurores boréales s'expliquent par les principes que nous ont révélés nos expériences ; nous quittons même notre humble planète, et nous trouvons la trace des actions électriques jusque dans les astres qu'elles étaient jusqu'à présent ignorées. L'aiguille

aimantée, éloignée de tout corps magnétique capable d'agir sur elle, éprouve des variations périodiques qui sont en relation avec les déplacements de la terre par rapport au soleil, et même on a remarqué une relation entre quelques-unes de ces variations et la distribution des taches du soleil; il semble que l'amplitude des variations diurnes croisse et décroisse avec le nombre des taches solaires. On a d'abord assimilé la terre et le soleil à de puissants aimants; Ampère a substitué à cette hypothèse celle de courants électriques, développés par l'inégale chaleur que le soleil donne aux diverses parties de la surface terrestre pendant sa rotation diurne. Car on sait depuis 1821, d'après une découverte due à Seebeck, de Berlin, que la chaleur seule suffit pour produire l'électricité. Sans doute nous ignorons quel est le rôle astronomique de l'électricité; mais tout porte à croire qu'il existe réellement, et que les perfectionnements sans cesse apportés dans nos moyens d'observation mettront un jour l'homme en possession de nouvelles vérités qui ne sont pas même soupçonnées aujourd'hui.

CHAPITRE VIII

LES THÉORIES ET LES HYPOTHÈSES

I. Résumé des notions acquises sur les forces.

Nous voici arrivés au terme d'un long voyage à travers des régions pleines de grandeur et de mystère. Ici nous avons pu contempler la nature dans une pleine lumière, là des ombres nous ont caché mille détails que la rapidité de notre course voilait à nos regards ; ailleurs il y avait d'épaisses ténèbres, et notre curiosité était déçue ; puis la satisfaction faisait place à l'ennui à l'aspect d'un bel horizon qui tout à coup s'ouvrait devant nous. Maintenant nous pouvons passer en revue ces tableaux divers, les faire reparaitre dans notre souvenir, essayer d'en saisir les analogies et les différences, étudier leurs contrastes, et retirer de notre excursion d'utiles enseignements. Plus tard, cher lecteur, votre souvenir deviendra peut-être confus ;

ces mille phénomènes que vous avez vus isolément se confondront sans doute dans votre pensée ; mais si un enseignement persiste, si une vérité reste imprimée dans votre esprit, votre excursion aura été féconde, vous n'aurez à regretter ni la fatigue, ni les instants de faiblesse où votre courage semblait se ralentir.

Si, au contraire, vous aimez assez la nature. pour essayer d'y lire vous-même les grandes lois qu'y a tracées la main du Créateur, peut-être le voyage que nous aurons fait ensemble fortifiera-t-il vos généreux désirs, et vous déterminera-t-il à entreprendre de nouvelles études, plus approfondies, sur les phénomènes de l'univers.

Nous avons reconnu que tous les corps qui gravitent dans l'espace s'attirent deux à deux suivant une même loi, quelles que soient leurs distances mutuelles et les corps interposés. C'est, en effet, une remarquable particularité de la gravitation universelle, que deux corps situés, par exemple, aux deux extrémités d'un diamètre du globe terrestre s'attirent comme si le globe n'existait pas. En outre, l'attraction mutuelle de deux corps est toujours la même quand ils sont à la même distance. Elle est aussi la même, pour la même distance, entre les corps qui ont les mêmes masses, quelle que soit leur nature. Nous dirons que la force de gravitation, ou *force gravifique*, agit sur la masse des corps, et que son intensité est *constante*.

Les corps apparaissent comme des assemblages

de molécules qui ne se touchent pas. Elles sont maintenues dans des positions déterminées sous l'influence de forces, parmi lesquelles se trouve la force attractive. Cette force unit les molécules d'un même corps, et elle a reçu le nom particulier de *force d'attraction moléculaire*, mais rien ne prouve qu'elle ne soit pas un second degré de la force de gravitation.

Les molécules sont des assemblages de parties plus simples que nous avons appelées *atomes*, et ils sont aussi maintenues dans des positions déterminées, sous l'empire de forces, parmi lesquelles nous retrouvons une force d'attraction que les chimistes appellent *affinité*. Rien ne prouve qu'elle ne soit pas un troisième degré de la force de gravitation.

Lorsque les parties d'un assemblage corporel éprouvent des changements de position qui ne dépendent que de ces forces, les unes se rapprochent, d'autres s'éloignent, de sorte que leur attraction agit, soit comme *puissance motrice*, soit comme *résistance*. Il y a égalité entre la somme des *travaux moteurs* et celle des *travaux résistants*.

Mais rarement le phénomène ne dépend que de la force de gravitation et de celles qui s'y rattachent. Finalement la force calorique est mise en jeu, les quantités de chaleur qui apparaissent ou disparaissent sont proportionnelles à certaines quantités de travail moteur ou résistant, nous avons vu que le travail et la chaleur sont deux formes équi-

valentes de l'énergie, et que l'énergie se conserve dans un système de corps, en y subissant des transformations.

La force calorique est antagoniste de la force d'attraction moléculaire ; elle s'oppose à ce que les molécules et les atomes se rapprochent jusqu'au contact, elle les maintient à des distances déterminées. Un de ses caractères essentiels est la variabilité de son intensité dans le même corps. Ce sont ses variations qui déterminent le changement des distances inter-moléculaires. La force calorique établit une action mutuelle, appelée *rayonnement*, entre deux corps différents, par laquelle son intensité tend à s'équilibrer entre eux, diminuant dans l'un et augmentant dans l'autre. Cette action est modifiée essentiellement par l'interposition d'un corps. Les variations d'intensité de la force calorique sont accompagnées d'apparition et de disparition de chaleur, avec ou sans travail mécanique ; mais l'énergie se conserve toujours.

Enfin la force calorique agit sur les atomes et les molécules indépendamment de leur masse et de leur nature. Cela résulte de la loi de Dulong sur la chaleur spécifique des corps simples.

La force électrique présente beaucoup d'analogie avec la précédente au point de vue du mouvement. Son intensité est variable par tous les degrés dans le même corps. Les variations de son intensité provoquent une sorte de mouvement qu'on appelle le *courant*. Elle produit tantôt l'attraction, tantôt la

répulsion, ce qui est un caractère distinctif. Elle agit sur les molécules, indépendamment de leur masse, en les polarisant et les disposant à se grouper d'une manière déterminée suivant leur nature. En général la force électrique préside à l'orientation des atomes.

La force de gravitation et la force électrique se manifestent par deux sortes d'effets, ceux de l'équilibre et ceux du mouvement des masses visibles. Un corps soumis à l'une de ces forces et maintenu en repos par un obstacle conserve en lui une certaine énergie. Lorsqu'il cède ensuite à l'action de la force, il dépense de l'énergie et l'on retrouve toujours cette énergie dans le corps ou dans les corps voisins, soit sous la même forme, soit sous une forme différente ; au contraire lorsque la force agit comme résistance, le corps gagne de l'énergie en se déplaçant. Il y a entre les effets de ces deux forces des différences très-grandes qui proviennent de ce que leur intensité est constante pour l'une et variable pour l'autre.

II. La méthode expérimentale et les théories.

Les considérations générales que nous venons de présenter, et qui résument l'étude que nous avons faite des phénomènes physiques, sont indépendantes de toute hypothèse sur la nature de la force ; elles ont pour base une définition de la force qui n'est autre chose qu'une conséquence de l'a-

xiome : il n'y a pas d'effet sans cause. Nous sommes donc restés fidèles aux règles fondamentales de la méthode expérimentale telle qu'elle a été pratiquée par Galilée, exposée et développée par Bacon.

Il ne sera pas inutile de rappeler ces règles, dans ce qu'elles ont d'essentiel.

Chaque phénomène qui frappe nos sens doit d'abord être soumis à une observation attentive ; on doit distinguer les circonstances qui y concourent et étudier chacune d'elles afin de savoir dans quelle mesure elle influe sur le phénomène. Pour mieux connaître cette mesure, on imagine une expérience, sorte de modification du phénomène, dans laquelle la circonstance que l'on veut étudier est prépondérante, et des appareils qui augmentent la puissance de nos organes, et nous permettent d'évaluer avec précision toutes les quantités mesurables de l'expérience. La comparaison des nombres obtenus nous conduit ensuite à formuler une loi en langage mathématique ; le phénomène considéré est ordinairement le résultat de plusieurs lois ainsi obtenues.

Pour expliquer le phénomène, il faut le décrire dans tous ses détails en énonçant les lois qui y président. C'est par des explications de ce genre que doit toujours commencer l'étude de la physique. Elles sont en quelque sorte celles du premier degré.

En voici un exemple. Galilée observe un jour dans la cathédrale de Pise l'oscillation d'un lustre suspendu à la voûte ; il veut connaître ce phénomène, et il invente le pendule. Ayant suspendu

divers corps à l'aide de fils, il les fait osciller, et compte leurs oscillations. Les circonstances qui lui semblent pouvoir jouer un rôle dans le phénomène sont la longueur du fil, la masse du corps, l'écart primitif donné au système, quand on le dérange de sa position naturelle d'équilibre. Dès lors il imagine trois expériences, et chacune d'elles lui fait découvrir une loi.

1^{re} Expérience. Il suspend deux billes identiques à deux fils dont l'un a une longueur quadruple de l'autre ; il observe que le pendule le plus court effectue deux fois plus d'oscillations que l'autre dans le même temps. De là une loi restée célèbre : les carrés des nombres d'oscillations exécutées par deux pendules de longueurs différentes sont inversement proportionnels aux longueurs. Ce qui veut dire : pendant que le pendule de longueur 4, 9, 16, etc., effectue 1 oscillation, l'autre de longueur 1 en effectue 2, 3, 4, etc. ; nombres dont les carrés sont 4, 9, 16, etc.

2^{me} Expérience. Le même pendule étant en repos, il dispose un cercle gradué dans un plan vertical, à côté du pendule, et place le centre du cercle à la hauteur du point de suspension du fil (fig. 57). Puis il écarte le fil de la verticale, et mesure sur le cercle le nombre de degrés d'écartement, il abandonne le pendule, et il compte ses oscillations dans un temps déterminé. Il trouve que ce nombre est toujours le même, quel que soit l'écart, pourvu que celui-ci ne soit pas trop grand. De là une seconde

loi : la durée de l'oscillation très-petite est indépendante de l'amplitude ; de sorte que les oscillations ont toujours la même durée, depuis le commencement de l'expérience jusqu'à ce que le frottement

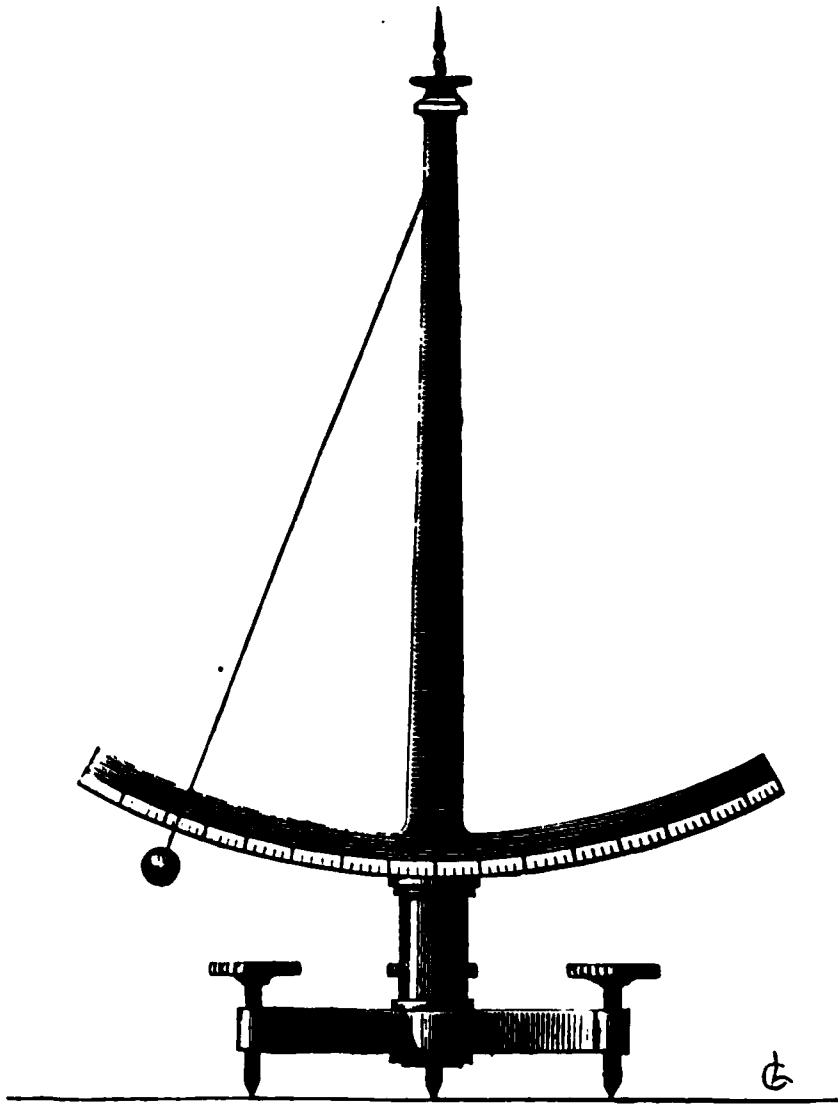


Fig. 57. — Pendule de Galilée.

de l'axe et la résistance de l'air aient ramené le pendule au repos.

3^{me} Expérience. Des boules de diverses substances sont suspendues au même fil ; on trouve que la durée de l'oscillation est la même pour toutes ; de là une troisième loi : la durée de l'oscillation très-

petite d'un pendule est indépendante de la nature du corps oscillant.

Ainsi Galilée découvre trois lois dont l'ensemble fait connaître le phénomène de l'oscillation pendulaire. Mais il faut remarquer que ces trois lois supposent l'oscillation très-petite, de sorte qu'elles ne sont pas générales. Il fallut donc faire de nouvelles recherches pour découvrir les lois plus générales dont les précédentes dérivent comme conséquences particulières. C'est ce qu'on a fait après Galilée, et aujourd'hui l'oscillation pendulaire est un des phénomènes les mieux connus de la physique.

Lorsqu'on a l'explication du premier degré d'un phénomène, on procède à sa comparaison avec d'autres phénomènes déjà connus, et l'on cherche quels sont ceux qui sont dus à la même cause ; parmi eux se trouvent toujours un ou plusieurs phénomènes simples, auxquels on peut rattacher par le raisonnement celui qu'on considère. Les lois qu'on vient de découvrir deviennent ainsi des conséquences rationnelles de lois simples, embrassant un très-grand nombre de phénomènes, et qu'on peut appeler *lois générales*. Montrer cet enchaînement rationnel, c'est donner une explication plus complète du phénomène ; c'est en quelque sorte une explication du second degré.

Nous allons continuer l'exemple précédent, pour développer notre pensée.

L'oscillation du pendule est due à la même cause que la chute des corps terrestres. En effet, il

résulte des lois de cette chute que tout corps est sollicité à se mouvoir vers la terre, suivant la verticale, en vertu d'une attraction qui est à peu près constante, lorsqu'on ne considère qu'une chute de petite hauteur. Lorsque le fil du pendule est vertical, l'attraction de la boule produit seulement une déformation temporaire du fil. Par suite de cette déformation, les molécules de ce fil sont dérangées de leurs positions ordinaires, et les forces moléculaires sont mises en jeu. Elles produisent un effort sur la boule qu'on appelle la réaction du fil, et qui équilibre l'attraction terrestre. Le fil étant ensuite écarté de la verticale, l'attraction n'agit plus dans sa direction; la réaction du fil est moindre que précédemment, et une partie de l'attraction est seule équilibrée. L'autre partie agit alors pour faire descendre la boule, et comme le fil ne peut pas s'allonger notablement, la boule décrit à peu près un arc de circonférence dont le centre est au point de suspension. A mesure que le fil s'approche de la verticale, la force motrice diminue, et on démontre, par le raisonnement mathématique, qu'elle est à chaque instant proportionnelle à la distance qui sépare le centre de la boule de sa position d'équilibre.

En continuant le raisonnement, on trouve par le calcul les diverses circonstances du mouvement pendulaire, telles qu'elles se présentent dans les expériences de Galilée. Il est donc démontré que l'attraction universelle est la cause de ce genre de

phénomènes, et l'explication du second degré consiste à donner cette démonstration. Un ensemble d'explications de ce genre constitue une *théorie physique*.

C'est en suivant cette méthode que nous sommes arrivés à ranger tous les phénomènes physiques en trois classes, correspondant à trois causes ou forces distinctes. C'est une sorte de classification naturelle que nous faisons, et son degré de certitude est essentiellement subordonné à l'état de nos connaissances actuelles. Nous la préférons à une autre, parce qu'elle nous paraît actuellement plus simple; mais nous ne pouvons affirmer qu'elle persistera dans l'avenir; elle est donc provisoire, et tel sera toujours le caractère des connaissances humaines fondées sur l'usage de nos sens.

III. Les fluides impondérables

Le mode d'enchaînement des faits, qui est le propre de la méthode expérimentale, est-il le dernier degré du travail intellectuel qu'il soit donné à l'homme d'accomplir? N'est-il pas possible de remonter plus haut encore dans l'échelle des causes, de connaître l'essence même de la force? En d'autres termes, la méthode expérimentale est-elle toute la science?

Interrogeons le passé, avant de répondre catégoriquement à cette question. Nous mettrons à profit les erreurs auxquelles elle a donné lieu, et nous

préparerons le terrain sur lequel nous devons la transporter.

La curiosité de l'esprit humain a toujours été vivement excitée par le spectacle du monde visible ; il a cherché dans tous les âges à en découvrir les harmonies secrètes, et, s'enorgueillissant de la plus petite découverte, il a souvent cru posséder le secret de la création, tandis qu'entouré des épaisses ténèbres de l'ignorance, il ne promenait sa pensée que dans un monde imaginaire.

L'une des tendances les plus naturelles de notre esprit consiste à vouloir figurer les causes premières des phénomènes. On veut voir un agent intermédiaire opérant une modification donnée ; par exemple, une source de chaleur agit sur un corps solide ; on observe un accroissement de volume de ce dernier, une fusion, une vaporisation ; on veut se représenter les molécules du corps recevant quelque chose qui les déplace et on imagine une manière d'être de la chaleur, qui soit conforme aux notions acquises à l'aide des sens sur les mouvements ordinaires des corps visibles. C'est ainsi qu'est née l'hypothèse du *fluide calorique* qui a été acceptée longtemps par les physiciens, pour expliquer la nature de la chaleur. Ce fluide était formé de particules impondérables, c'est-à-dire n'obéissant pas à la force d'attraction universelle, se repoussant mutuellement et attirant les molécules des corps. Une source de chaleur émettait ce fluide, qui, rencontrant ensuite un corps, pouvait rebondir à sa sur-

face, rester emprisonné dans son intérieur, ou bien le traverser. En appliquant au mouvement de ce fluide idéal les principes de la mécanique des corps ordinaires, on réussissait à en déduire les principaux phénomènes de la chaleur.

Cette hypothèse répondait-elle au désir qui l'avait inspirée? On voulait voir, donner une forme à la chaleur, et que faisait-on? on dotait les particules du fluide calorique d'une répulsion mutuelle et d'une attraction sur les molécules des corps? Quelle était la cause de ces deux forces? On ne la figurait pas; on l'admettait sans pousser plus loin la méthode figurative. Évidemment on reculait la difficulté sans la résoudre.

Les découvertes expérimentales ont condamné définitivement cette hypothèse, de même que celle du fluide lumineux qui avait été inventée parallèlement à l'autre, pour l'explication de la cause de la lumière. La fausseté de ces conceptions est évidente de nos jours, et pourtant des hommes de génie tels que Newton l'ont adoptée!

Les fluides impondérables ont joué un grand rôle dans les théories physiques. Lorsqu'un phénomène nouveau était découvert, on cherchait à l'expliquer d'abord à l'aide des fluides déjà admis dans la science; puis, si l'explication paraissait impossible, on dotait l'un de ces fluides de qualités nouvelles, on l'habillait en quelque sorte pour l'adapter à la nouvelle découverte; c'est ce qu'ont fait les partisans du système de Newton pour la lumière, à me-

sure que Young, Malus, Brewster, Arago, Fresnel, Biot découvraient les remarquables phénomènes de la diffraction, de la double réfraction et de la polarisation. Les hypothèses s'entassaient ainsi les unes sur les autres dans la théorie de l'émission, et le jour où Fresnel formula définitivement une théorie plus simple, l'ancienne théorie fut condamnée sans retour.

L'électricité a eu le privilège de suggérer aux physiciens du siècle dernier un assez grand nombre de fluides impondérables. L'abbé Nollet voyait dans les lueurs qui apparaissent fréquemment à la surface des corps électrisés la matière électrique entrant ou sortant; il assignait les points d'entrée et de sortie, appelant affluences et effluences ces deux mouvements simultanés, et il expliquait la plupart des faits connus de son temps avec une certaine facilité de langage. Les attractions et répulsions étaient pour Nollet le résultat des impulsions données par le mouvement des particules électriques. Mais la découverte de la bouteille de Leyde jeta son système dans le discrédit, et d'autres hypothèses un peu moins grossières prévalurent.

Suivant Franklin, il y avait un fluide électrique impondérable, dont les particules se repoussaient et attiraient les molécules pondérables des corps. Lorsque la quantité de ce fluide renfermé dans un corps était en quantité convenable, le corps était à l'état naturel; lorsqu'elle était plus grande ou moins grande, le corps était électrisé positivement

ou négativement. C'est cette idée qui a amené l'emploi des mots *électricités positive et négative*, bien que de nos jours ils n'indiquent plus qu'une opposition d'effets, sans idée préconçue sur la nature de l'électricité. On se figure aisément, avec l'hypothèse de Franklin, la neutralisation des électricités contraires de deux corps mis en contact ; l'excès de fluide de l'un d'eux passe simplement dans l'autre. La répulsion de deux corps ayant la même électricité est le résultat de la répulsion des particules du fluide et de leur combinaison avec les corps ; enfin, l'attraction de deux corps ayant des électricités contraires s'explique par des mouvements que le fluide imprime à l'air en cherchant à se mettre partout en équilibre. Il est facile de voir que plusieurs faits sont contraires à cette hypothèse, par exemple, elle n'explique pas comment les attractions et répulsions des corps mauvais conducteurs ont lieu dans le vide. Mais une objection plus grave encore vint détruire ce système qui d'abord avait été très-bien accueilli. Épinus le soumit au calcul, et il trouva que pour expliquer la répulsion des corps électrisés négativement, il fallait admettre que les molécules pondérables des corps fussent douées d'une répulsion mutuelle, et non d'une attraction, ce qui est contraire à tous les phénomènes moléculaires.

Puisqu'on ne réussissait pas à tout figurer avec un seul fluide, on en imagina deux ; et, en leur attribuant un bon nombre de qualités spécifiques,

Symmer obtint un résultat assez satisfaisant. On voit, par le développement même de ces théories, ce qu'elles ont de forcé et d'irrationnel. Avec de grands efforts d'imagination, on a fini par inventer un mécanisme qui imite grossièrement les phénomènes électriques, comme un automate imite la vie. Et pourtant cette imitation a recueilli tous les suffrages pendant longtemps, comme une explication vraisemblable, et de nos jours encore, bien qu'on ne l'accepte plus que comme un procédé mnémotechnique, qui facilite l'enchaînement des phénomènes électriques, elle est en usage dans l'enseignement. Ne vaudrait-il pas mieux la supprimer définitivement, et revenir franchement à la méthode expérimentale?

Voici en quoi consiste l'hypothèse de Symmer. Il existerait dans tous les corps deux fluides impondérables qui s'y trouveraient naturellement en quantités égales et combinés intimement. Les particules du même fluide se repousseraient mutuellement; celles de l'un attireraient celles de l'autre; enfin ces particules attireraient les molécules pondérables des corps. Dans les corps conducteurs ces fluides pourraient facilement se mouvoir, ce qui n'aurait pas lieu dans les corps bons conducteurs.

Électriser un corps, ce serait séparer les deux fluides et rendre l'un d'eux prépondérant. Celui qui se trouverait en excès dans le verre poli, frotté avec de la laine, a reçu le nom de fluide positif; l'autre est appelé fluide négatif.

Cette hypothèse permet de se figurer la plupart des phénomènes électriques. Poisson l'a soumise au calcul, et a établi une admirable théorie mathématique dont les formules représentent fidèlement les résultats des expériences que Coulomb avait faites antérieurement sur l'influence électrique, et sur la distribution de l'électricité dans les corps bons conducteurs ; c'est à ces beaux travaux que nous devons certainement la faveur dont ce système jouit encore de nos jours. La découverte de Volta ne l'a pas ébranlée ; l'assimilation d'une pile à une batterie électrique qui aurait en elle-même la faculté d'engendrer l'électricité, est tout à fait conforme à l'hypothèse des fluides. Mais à mesure que la science expérimentale apportait des faits nouveaux et en donnait les lois, les fluides devenaient insuffisants, et les physiciens ont dû les abandonner, en ne les regardant plus que comme un symbolisme, utile quelquefois pour aider la mémoire.

Nous remarquerons que l'hypothèse de Symmer suppose l'existence de trois forces : une répulsive entre les particules du même fluide ; une attractive entre les particules de l'un des fluides et celles de l'autre ; enfin, une attractive entre ces particules et les molécules des corps. Or le fait principal qu'on cherche à se figurer, c'est la polarité électrique ; on recule donc le problème sans le résoudre, puisque, si l'on réussit à se figurer la cause de cette polarité, on ne se figure point la cause des

attraction et repulsions qui admet l'hypothèse.

Les phénomènes magnétiques ont été longtemps attribués à une cause distincte de celle des phénomènes électriques, et l'histoire de cette partie de la physique nous offre aussi une foule de systèmes ayant le même caractère que les précédents. Les anciens ont imaginé un fluide dont l'émission produirait l'effet du vide entre un aimant et le fer. C'est après les découvertes de Gilbert, contemporain de Galilée, ou l'appelle *grand à faire naître l'erreur*, que les explications commencent à être sérieuses. Coulomb supposait qu'il existe dans les aimants deux fluides impondérables, doués de propriétés analogues à celles des fluides électriques, mais différant de ces derniers en ce qu'ils ne se trouvent pas dans tous les corps, et qu'ils ne peuvent se manifester que dans des portions excessivement petites ou éléments de l'espace occupé par l'aimant. Les fluides sont naturellement combinés avec les éléments du fer, et l'aimantation consiste dans leur séparation au sein de chaque élément. Une force particulière, appelée force coercitive, existerait en outre dans la pierre d'aimant et dans l'acier, qui expliquerait la conservation du magnétisme dans ces corps. Poisson a traité cette hypothèse par le calcul, et l'accord de ses formules avec l'expérience est aussi satisfaisant que possible, ce qui a mis en honneur les fluides magnétiques au même titre que les fluides électriques.

Nous avons vu comment les découvertes d'Am-

père ont ramené le magnétisme à la même cause que l'électricité. L'hypothèse de Coulomb devient donc inutile.

IV. L'éther. — Les ondulations.

A côté des fluides impondérables, agissant sous l'empire de plusieurs forces inconnues, qu'il est impossible de figurer, nous trouvons des conceptions plus simples, par lesquelles on a cherché à expliquer le mécanisme des phénomènes par des mouvements invisibles qui suivent les lois connues du mouvement visible. On trouve des systèmes de ce genre depuis l'antiquité grecque, où Épicure imaginait une doctrine chantée plus tard par Lucrèce, dans son poème : *de Natura rerum*, jusqu'à nos jours, où quelques savants cherchent à se figurer l'univers comme un assemblage de masses visibles, obéissant à l'impulsion de masses infiniment ténues et invisibles, qui parcourent l'espace dans tous les sens avec d'énormes vitesses, et produisent, par leur rencontre avec les premières, tous les effets de la gravitation, de la chaleur, de la lumière, de l'électricité.

Descartes avait imaginé le système des tourbillons ; pour lui l'univers matériel était constitué par des amas de particules invisibles gravitant autour de certains centres, et de corps visibles obéissant aussi à une loi générale de gravitation. Les lois ordinaires de la mécanique étant appliquées à celle

~~hypothèse~~ il retrouvait par le raisonnement mathématique quelques-uns des faits connus. Mais, à côté de quelques images plus ou moins fidèles, on trouve dans les ouvrages de ce grand philosophe les erreurs les plus étranges. C'est que, loin de suivre la méthode expérimentale, il voulait appliquer à l'édification du monde matériel la méthode rigoureuse qui lui avait si bien servi à édifier le monde moral. Il voulait connaître avant tout les causes premières des phénomènes, et partir de ces causes pour reconstruire l'univers mathématiquement. Il dédaignait Galilée, et disait : « Avant de chercher les lois de la pesanteur, il faut que je sache ce qu'est la pesanteur : car c'est la cause qui doit expliquer les effets. »

Descartes était grand philosophe, quand il s'agissait de Dieu et de l'âme; il était mauvais physicien quand il traitait la question des choses sensibles, parce qu'il voulait rejeter à tout prix les notions acquises à l'aide des sens, et déduire les choses corporelles des choses spirituelles. Ses erreurs en physique sont les conséquences de l'usage exclusif qu'il faisait de la méthode déductive.

En ce qui concerne les choses corporelles, la méthode inductive doit marcher de front avec l'autre, celle-ci fournissant un moyen sûr de contrôle et de découverte. Lorsque les jugements fondés sur nos sensations nous ont conduits à soupçonner une loi, nous devons déduire de cette loi toutes ses conséquences rationnelles; alors nous retrouvons comme

résultat du raisonnement tantôt des faits connus, tantôt des prévisions qu'il faut justifier par de nouvelles expériences. Lorsque cette justification est complète, de nouveaux faits sont venus agrandir le domaine de la science et donner un degré de probabilité de plus à la loi soupçonnée. Mais une loi ainsi acquise n'est pas une vérité absolue; elle est nécessairement provisoire, et la découverte de faits ignorés jusqu'alors peut la faire rejeter plus tard. Vouloir ne tenir aucun compte de l'observation des choses corporelles, c'est trop préjuger de la puissance de l'esprit humain; telle est l'erreur de Descartes; nous verrons qu'il n'est pas moins dangereux de ne s'appuyer que sur l'observation du monde corporel pour remonter des effets aux causes, sans tenir compte des notions acquises dans l'ordre moral. C'est l'erreur de quelques physiciens, qui deviennent par là matérialistes, souvent sans le vouloir.

Les tourbillons de Descartes n'ont pas été acceptés dans la science moderne, même comme symbolisme; mais le système des ondulations, qui est aujourd'hui en grande faveur sous ce dernier point de vue, présente un caractère analogue. On veut toujours se figurer les phénomènes de la chaleur, de l'électricité, de la lumière, comme les effets du mouvement de particules invisibles, impondérables, distinctes des molécules corporelles et répandues comme ces dernières dans l'espace. On appelle *éther* ces particules invisibles; on

imagine que chacune d'elles oscille autour d'une position moyenne, comme si elle était liée à cette position par une force particulière ; l'espace est rempli de ces particules d'une ténuité excessive ; elles pénètrent tous les corps, agissent sur les molécules corporelles, et aussi les unes sur les autres, exactement comme les molécules agissent entre elles dans le phénomène des vibrations visibles qui, en se transmettant à notre oreille, y produisent la sensation du son ; mais la rapidité de leur oscillation est énormément plus grande. C'est surtout à la lumière qu'on a appliqué cette hypothèse, depuis les beaux travaux d'Huyghens, Young et Fresnel.

Il est en effet difficile de mieux figurer les phénomènes de la réflexion, de la réfraction, de la dispersion, de la diffraction et de la polarisation, que l'ont fait ces illustres physiciens. Depuis que Fresnel a développé cette théorie avec le secours de l'analyse mathématique, elle donne une image de tous les phénomènes connus, avec leurs lois numériques et leurs détails les plus minutieux. Aussi est-elle le type le plus parfait d'une théorie symbolique, destinée à faire bien connaître un ensemble de faits qui dépendent évidemment d'une même cause. Elle est si précise, qu'il est difficile de ne pas y recourir, même à ceux qui la rejettent comme explication de l'essence de la lumière. Non-seulement elle s'est montrée conforme à tous les faits connus, mais elle a fait prévoir et découvrir un grand nombre de lois et de

phénomènes nouveaux. C'est qu'indépendamment de sa base tout hypothétique, elle possède au plus haut degré le caractère d'une théorie mathématique, rattachant entre elles les lois de la lumière à l'aide de formules qui sont vraies en toute hypothèse ; elle se rapproche par là de la théorie électro-dynamique d'Ampère. Voudrait-on substituer à l'hypothèse de l'éther une autre conception mieux appropriée aux exigences de la philosophie, cette conception conduirait certainement par d'autres raisonnements aux principales formules de la théorie des ondulacions.

J'essayerai de développer ce que cette théorie présente d'essentiel, ne voulant rien lui ôter de sa valeur et de son utilité. On comprendra mieux pourquoi il est avantageux de l'employer comme moyen figuratif, à condition toutefois de ne pas la prendre comme l'expression d'une réalité.

Lorsqu'on touche en un point une surface d'eau tranquille, on voit une proéminence circulaire se former autour de ce point comme centre, puis s'éloigner peu à peu, son rayon croissant uniformément. Que se passe-t-il réellement à la surface du liquide ?

Au point touché on produit d'abord une dépression, l'eau environnante forme une sorte de bourrelet autour de la dépression, de sorte qu'il y a d'une part abaissement des certaines molécules, d'autre part élévation des molécules voisines : cela résulte de la faible compressibilité de l'eau et du

temps que l'impulsion met à se propager : il faut que le volume de l'eau qui reçoit cette impulsion ne change pas. Les molécules sont ainsi soulevées jusqu'à une certaine distance du centre d'ébranlement, à l'instant où l'ébranlement cesse d'arriver du dehors. Considérons à cet instant une couche liquide située au dehors et au pied de la proéminence circulaire. Cette couche commence à s'élever à mesure que le liquide plus rapproché du centre redescend en vertu de la pesanteur; elle se retrouve bientôt à une hauteur telle que la pesanteur a pu détruire l'effet de la vitesse acquise; elle s'arrête alors, et forme une proéminence circulaire nouvelle, tandis que la précédente n'existe plus. On peut dire que celle-ci s'est affaissée sur elle-même par l'effet de la pesanteur, et qu'elle a soulevé l'eau autour d'elle par l'effet des forces moléculaires. La seconde proéminence retombe à son tour, en transmettant l'impulsion à la couche d'eau qui l'environne; celle-ci forme donc une troisième proéminence d'un rayon plus grands et ainsi de suite. La continuité de ces effets produit sur l'œil de l'observateur l'apparence connue.

On appelle onde liquide la largeur de la proéminence et on dit dans un langage figuré que l'onde se propage uniformément autour du centre d'ébranlement. Remarquons que chaque molécule liquide acquiert une certaine quantité d'énergie à l'instant où l'onde l'atteint, et qu'elle transmet ensuite cette énergie à une molécule voisine en retombant. La

propagation de l'énergie se fait ainsi par les ondulations sans perte ni gain.

Imaginez maintenant que le centre d'ébranlement soit de nouveau déplacé de la même manière que précédemment à l'instant où il allait rentrer au repos, et que le même effet continue à se produire. Chacune des impulsions données au centre produira une onde; vous aurez une suite d'ondes se succédant uniformément, et la surface de l'eau présentera des proéminences circulaires également espacées, qui sembleront passer successivement en chaque point de la surface par un mouvement centrifuge; une molécule liquide située en ce point sera donc alternativement soulevée et abaissée d'une manière continue; elle oscillera de part et d'autre d'une position moyenne, dans le sens de la verticale.

Lorsque nous entendons un son, il y a quelque part près de nous un corps qui vibre, c'est-à-dire dont les molécules oscillent régulièrement autour d'une position moyenne; puis entre ce corps et notre oreille il y a un milieu pondérable, tel que l'air atmosphérique, qui transmet le mouvement vibratoire exactement comme dans le phénomène précédent. Concevez une ligne droite allant à travers l'air de votre oreille au corps sonore, et une molécule d'air sur cette droite; elle reçoit successivement chaque impulsion donnée par ce corps et elle la transmet à la molécule suivante. Vous pouvez vous figurer les ondes sonores qui passent par cette molécule, et qui la font osciller autour d'une posi-

tion moyenne. Le mécanisme de cette propagation de mouvement est celui des ondes liquides.

La droite suivant laquelle le mouvement arrive à votre oreille est un rayon sonore, et il est maintenant facile de comprendre la variété des sons par les lois suivantes qui expriment les faits observés en acoustique.

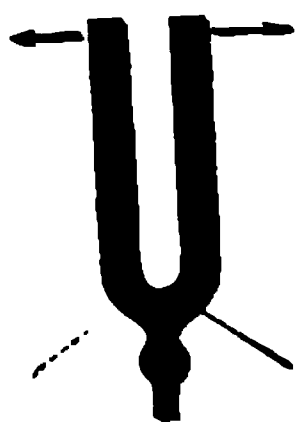


Fig. 58. -- Diapason.

Les longueurs d'onde sonore sont inversement proportionnelles aux nombres d'oscillations exécutées dans le même temps. Le son est d'autant plus aigu que la longueur d'onde est plus courte.

Le diapason normal est formé par une verge d'acier recourbée (fig. 58) ; quand on écarte ses branches l'une de l'autre, et qu'on les abandonne ensuite, les forces moléculaires les font osciller pendant quelque temps, jusqu'à ce que l'énergie donnée à la verge pendant l'ébranlement primitif soit complètement transmise aux corps environnants. Il y a alors 435 oscillations complètes exécutées en une seconde ; l'onde sonore dans l'air a une longueur de 78 centimètres. Le son qu'on entend est la_3 .

Prenez un autre corps sonore qui produise le son la_2 ; il exécutera deux fois moins d'oscillations que le précédent, et la longueur de son onde aérienne sera double.

Lorsque vous entendez un orchestre, votre oreille

reçoit simultanément les ondes émises par chacun des instruments. On peut dire que chacune de ces ondes est apportée par un rayon sonore, et distinguer les divers rayons par la longueur de l'onde ou le nombre des oscillations qu'il propage.

Eh bien, ce qui est une réalité lorsqu'il s'agit de l'acoustique, devient une image dans la théorie de l'éther lumineux. Une source de lumière est comme l'orchestre, elle envoie des rayons lumineux, distincts les uns des autres par la longueur de l'onde éthérée ou le nombre des vibrations qu'ils propagent jusqu'à l'œil. Mais, pour figurer complètement les phénomènes de la lumière, il faut imaginer des proportions bien différentes. Pour la lumière rouge, par exemple, la théorie de l'éther admet que la longueur d'onde a $\frac{1}{1000}$ de centimètre et que le nombre des vibrations s'élève à 496 millions de millions par seconde.

Lorsqu'un rayon sonore aérien rencontre un corps, il y a réflexion, réfraction, etc. A chacun de ces phénomènes correspond un phénomène d'optique qui s'explique de la même manière. L'interférence de deux rayons s'interprète immédiatement : lorsqu'une molécule d'éther reçoit simultanément deux ondes dont l'une la sollicite à se mouvoir dans une direction et l'autre à se mouvoir dans la direction opposée avec la même vitesse, il est évident que la molécule reste en repos ; on se figure très-bien deux excitations lumineuses se neutralisant mutuellement.

Sur un rayon de lumière polarisée, les molécules décrivent en oscillant de petites lignes droites parallèles entre elles, ou bien elles décrivent de petites orbites circulaires ou elliptiques, toutes orientées de la même manière, tandis que sur un rayon ordinaire il n'y a aucune orientation dans les oscillations de l'éther. Tous les effets connus sont merveilleusement imités par l'emploi des règles de la mécanique.

L'hypothèse de l'éther convient aussi bien pour la chaleur rayonnante, que pour la lumière, puisque les lois sont identiques. Elle interprète aisément les transformations de l'énergie dont les corps sont le théâtre. D'une part, la création de la chaleur et de la lumière dans les combinaisons chimiques est la transmission du mouvement oscillatoire des atomes pondérables aux particules de l'éther répandu autour d'eux ; d'autre part, la séparation des molécules ou des atomes dans les changements d'état et dans les décompositions chimiques est figurée par la transmission du mouvement des particules de l'éther aux atomes corporels. Ce que nous appelons la chaleur sensible serait le mouvement oscillatoire et rotatoire des molécules pondérables, et il serait transmissible de l'éther aux molécules, et réciproquement. Plusieurs auteurs modernes ont développé ces hypothèses, et parmi eux je citerai M. Rankine en Angleterre, qui a pu en déduire une théorie mathématique des phénomènes de la chaleur.

Il importe de remarquer que l'hypothèse de l'éther, semblable en cela aux autres hypothèses, ne donne aucun moyen de se figurer la cause première des mouvements qu'elle imagine. Si chaque particule de l'éther oscille autour d'une position moyenne, suivant la loi pendulaire, elle est sous l'empire d'une force attractive, qui est à chaque instant proportionnelle à la distance qui la sépare de cette position, ou d'un système de forces capables de produire le même effet. Il faut nécessairement admettre avec l'éther une action mutuelle de ses particules, et aussi une action entre elles et les molécules pondérables. Quelle est l'essence de ces forces? l'hypothèse ne le dit pas. La difficulté est donc seulement reculée, et le mystère de la force n'est point pénétré.

L'éther pourrait-il servir à figurer les effets de l'électricité? N'est-il pas possible de lui attribuer quelques qualités de plus, afin qu'il devienne le fluide unique de Franklin? Si l'on veut bien reconnaître le caractère purement symbolique de cette substance conjecturale, la réponse ne peut être qu'affirmative. Aussi quelques tentatives ont été faites en ce sens. Mais leur utilité est très-contestable dans la physique proprement dite; il vaudrait mieux sans doute rester fidèle à la méthode de Galilée, chercher l'enchaînement naturel des lois physiques, abstraction faite de toute hypothèse sur la nature des causes; faire pour l'électricité ce que MM. Clausius, Hirn, Zeuner, ont fait pour la théorie meca-

nique de la chaleur, et laisser à la métaphysique la recherche des causes avec ses incertitudes et ses défaillances.

V. Danger et utilité des hypothèses.

Les réflexions qui précèdent s'appliquent surtout à l'enseignement des sciences. Pour éveiller la curiosité de l'homme mis en présence de la création, ne convient-il pas de lui faire connaître d'abord les vérités bien acquises que nous devons aux courageux efforts des générations passées, de lui révéler les harmonies bien connues de la nature, en lui laissant entrevoir ce qui est encore et ce qui sera probablement toujours mystérieux. Ne faut-il pas éviter les luttes stériles de l'esprit, en face de problèmes imaginaires, craindre d'affaiblir le goût des sciences d'observation par le spectacle des illusions dont l'homme peut être le jouet, ou de laisser confondre le rêve avec la vérité? _

Que les hypothèses naissent, se développent et meurent dans le cerveau du penseur, lorsque son esprit a été d'abord sagement cultivé, et qu'il est devenu fort et vaillant devant l'erreur, cela doit arriver et peut être utile. Il sait ce que valent ces hypothèses; il s'en sert comme d'un instrument docile pour élargir son horizon, pour inventer de nouvelles expériences; mais il sait les abandonner dès qu'il s'agit de formuler le résultat de ses recherches. La loi d'un phénomène, telle qu'elle

s'offre à la pensée après des observations précises, est une parcelle de la sagesse divine; c'est elle seule qui persiste, le jour où l'hypothèse s'évanouit.

Nous avons passé en revue les principales hypothèses qui ont régné ou règnent encore dans la science. Aucune d'elles n'exclut l'idée de la force, aucune d'elles ne montre quelle est son essence. Ces hypothèses ont eu pour objet de donner une forme aux agents de la chaleur, de la lumière, de l'électricité. Mais il est remarquable qu'on n'ait pas appliqué la même méthode à la gravitation universelle. Depuis que Newton a formulé la loi d'attraction mutuelle des masses corporelles visibles, on a regardé cette loi comme le dernier mot de la science; aucun symbolisme n'a été introduit dans l'enseignement pour remonter à l'origine de l'attraction. Dans cette branche des sciences physiques, la méthode expérimentale a été rigoureusement suivie.

Depuis quelques années, il est vrai, plusieurs savants cherchent à expliquer l'attraction newtonienne, et par suite toutes les attractions, par le choc de particules invisibles contre les corps visibles. Pour nous cette hypothèse, qu'on appelle *théorie dynamique*, est un nouveau symbolisme, peut-être moins imparfait, dans certains cas, que ceux dont nous avons parlé, mais qui admet implicitement comme eux des actions non moins mystérieuses que celles de la théorie newtonienne. D'ail-

leurs cette théorie n'est pas encore formulée avec une assez grande précision, pour qu'on puisse actuellement la discuter convenablement ; il faut qu'elle soit développée avec le secours de l'analyse mathématique, afin qu'on puisse comparer les conséquences rationnelles aux résultats de l'observation. Jusque là elle restera vague et ne pourra inspirer une grande confiance. Mais quelle que soit l'opinion des philosophes sur cette hypothèse, elle aura incontestablement son utilité. Elle servira à découvrir de nouvelles lois, comme l'ont fait les hypothèses qui l'ont précédée. Le génie des physiiciens, prenant son essor dans cette voie nouvelle, entrevoit déjà de nouveaux horizons, et les expériences que le *système dynamique* ne manquera pas de suggérer contribueront, nous n'en doutons pas, aux progrès de la philosophie naturelle.

VI. Le problème de la force.

L'origine et l'essence des forces ont toujours exercé la sagacité des penseurs, et les controverses semblent renaître sur ces questions, plus vives et plus passionnées que jamais.

Rappelons d'abord la définition du mot *force*.

Il est incontestable que les corps inanimés ne peuvent d'eux-mêmes entrer en mouvement s'ils sont en repos, ou rentrer au repos s'ils sont en mouve-

t. On ne saurait se refuser à accepter cette

proposition comme l'expression d'une loi expérimentale. Une autre vérité incontestable, c'est qu'il n'y a pas d'effet sans cause.

On appelle *force* toute cause capable de tirer un corps du repos, ou de l'y faire rentrer : les uns pensent qu'un corps ne peut changer d'état, sans qu'un mouvement préexistant soit transmis pendant le changement, et qu'il est inutile d'introduire dans la science l'idée de la *force* ; les autres croient qu'un corps peut changer d'état sans mouvement préexistant, sous l'influence d'une cause bien distincte de mouvement.

Ceux qui nient l'existence de la force ainsi définie s'appuient sur une conception hypothétique de l'univers ; ils supposent que le monde matériel est constitué par les corps visibles et par des corps invisibles, animés de mouvements de translation et de rotation, et ils cherchent à montrer comment tous les phénomènes physiques résultent du choc mutuel de ces deux sortes de corps. Lorsque le mouvement d'un corps visible subit un changement, sans qu'on voie un échange de mouvement entre ce corps et un autre corps visible, on imagine un corps invisible capable de produire le même effet, et on croit avoir prouvé que la *force* n'existe pas. Mais alors, ou bien il faut appliquer à ces chocs invisibles les lois connues du choc des corps visibles, et dans ce cas on rencontre l'élasticité, c'est-à-dire la *force* elle-même, on recule seulement la difficulté ; ou bien il faut attribuer aux corps

invisibles des propriétés imaginaires qui n'appartiennent pas aux corps visibles, et l'on cesse de s'appuyer sur des faits pour s'abandonner aux conjectures les plus arbitraires.

Il n'appartient pas à la physique de résoudre le problème de l'essence de la force, de chercher si la force est le mouvement de la matière, ou un principe particulier. Sans doute la physique fournit des données utiles pour la solution de ce problème ; mais ces données sont insuffisantes, et c'est par la démonstration de ce dernier point que je terminerai cet ouvrage. Je m'estimerai heureux, si j'ai réussi à montrer clairement aux personnes qui ne cultivent pas particulièrement les sciences en quoi consiste la méthode expérimentale, quel est le but principal de la physique, et de quel secours elle peut être pour le philosophe qui recherche les principes des choses.

En étudiant les phénomènes physiques, nous considérons les corps comme des choses qui tombent sous nos sens. En réalité, ce sont des portions de l'espace dans lesquelles s'accomplissent des changements qui affectent nos organes directement ou indirectement, et les jugements que nous appelons lois physiques sont suggérés à notre esprit par les impressions que nos sens ont reçues. Mais nous laissons de côté, comme observateurs, le principe essentiel des corps. C'est à ce principe qu'on donne le nom de *matière*, et lorsqu'on emploie ce mot pour désigner les corps

ux-mêmes, on commet une confusion de langage.

Si la matière est un des principes de l'univers, il est bien évident qu'il n'est pas le seul. Il suffit de l'examiner soi-même et d'observer les êtres vivants pour se convaincre de l'existence d'autres principes qui sont absents dans les corps inanimés. La notion de l'âme est inséparable de celle de notre existence, et nos facultés morales dérivent d'un principe qui ne saurait être confondu avec la matière. Dès lors il serait absurde de vouloir séparer le monde physique et le monde moral dans la recherche des principes, puisqu'en nous ces principes sont dans une dépendance mutuelle. Il ne serait pas moins logique de vouloir déduire la notion de l'un d'eux des connaissances acquises seulement par l'étude de l'autre. L'homme qui veut descendre de l'âme à la matière, ou inversement remonter de la matière à l'âme, tombera nécessairement dans l'erreur ; il lui faut mettre à profit toutes les connaissances dont il a été rendu capable par le Créateur pour essayer une synthèse des principes de l'univers. L'alliance des sciences naturelles et de la philosophie est le prélude indispensable de toute spéculation métaphysique, et c'est certainement faute d'une telle alliance que l'esprit humain est tombé souvent dans les plus funestes erreurs.

En observant l'être vivant, on ne tarde pas à reconnaître qu'un agent intermédiaire transmet la volonté aux organes, transmet les impressions à

L'âme. Les phénomènes de chaleur et d'électricité se rencontrent toujours entre la volition et l'acte, ou entre l'impulsion extérieure et la perception d'une sensation. Nous venons de voir que ces phénomènes supposent les forces calorique et électrique. Il semble donc que ces forces soient justement les agents intermédiaires dont nous nous servons.

En partant de remarques de ce genre, et en suivant une série de raisonnements, tantôt par induction, tantôt par déduction, M. Hirn est arrivé à regarder les forces comme des principes transcendants, analogues à ceux de l'âme et de la matière, c'est-à-dire non assujettis aux conditions de temps et d'espace : c'est par l'intermédiaire de ces principes que notre âme serait mise en rapport avec le monde corporel. Il n'entre pas dans le plan de cet ouvrage de discuter le système philosophique de M. Hirn et de le comparer au système des échanges de mouvement qui est en grande faveur. Mais, qu'il me soit permis de le dire, en présence des doctrines diverses qui cherchent à se répandre, on éprouve une véritable consolation en lisant des pages souvent éloquentes, où l'on voit ce hardi penseur puiser ses inspirations philosophiques aussi bien dans une conviction profonde des vérités de l'ordre moral, que dans une parfaite connaissance du monde physique.

A la fin de son ouvrage, M. Hirn exprime modestement l'espoir que ses idées existent déjà et ont

existé dans d'autres esprits, qu'il n'a fait qu'*accen-tuer plus fortement* ce que d'autres ont déjà pensé. « Si cet espoir si humble devait être déçu, dit-il en terminant, je détournerais tristement mes regards de mon livre, en me reprochant d'avoir ajouté quelques erreurs de plus à tant d'autres déjà surannées. » Non, les idées de M. Hirn ne sont pas au nombre de celles qui restent abandonnées, puis tombent dans l'oubli. Quelles que soient les objections qu'elles soulèvent, les controverses auxquelles elles peuvent donner lieu, de telles idées élèvent le niveau de l'esprit humain ; elles lui font faire un pas de plus dans sa marche ascendante vers le créateur de toutes choses¹.

Septembre 1868.

¹ Depuis que ce livre a été livré à l'impression, M. Hirn a publié un nouvel ouvrage intitulé *Analyse élémentaire de l'univers*. Cet ouvrage développe plus complètement le système de métaphysique esquissé dans la 1^{re} édition de l'*Exposition de la théorie mécanique de la chaleur et de ses conséquences philosophiques*. Nous avons en aussi une édition française de l'*Unité des forces physiques* du R. P. Secchi. Le savant italien est un partisan convaincu de l'hypothèse dynamique. Pour lui la force n'est autre chose que le mouvement de la matière visible ou invisible ; c'est une propriété de la matière et nullement, comme pour M. Hirn, un principe distinct.

TABLE DES GRAVURES

1. Expérience de Torricelli.	5
2. Répulsion de deux aimants.	7
3. Appareil de Cavendish	20
4. Expérience de M. Dupré.	52
5. Expérience de capillarité	38
6. Absorption des gaz par les solides.	39
7. Briquet à hydrogène.	43
8. Ballons pour la diffusion des gaz.	46
9. Expérience de Dutochet	47
10. Appareil pour l'endosmose des gaz.	51
11. Appareil pour la dissociation de l'eau.	58
12. — — — — — de l'oxyde de carbone.	61
13. Chaleur produite par la chute du mercure.	72
14. Lampe philosophique	83
15. Appareil de Mellom.	94
16. Réflexion d'une bille élastique sur un plan incliné.	97
17. Miroirs conjugués	99
18. Réflexion du son	100
19. Lentille convergente.	101
20. Lentille de Sondhaus pour la réfraction du son.	101
21. Arc-en-ciel.	121
22. Halo.	123

23. Expériences d'interférences	130
24. Couleurs d'une bulle de savon.	131
25. Anneaux des lames minces.	134
26. Polarisation de la lumière par réflexion.	137
27. Anneaux de la lumière polarisée.	139
28. Attractions et répulsions électriques	145
29. Disques de verre pour l'électricité	147
30. Théorie de l'influence électrique.	149
31. Machine électrique de Nairne.	156
32. Invention de la bouteille de Leyde.	159
33. Batterie électrique.	161
34. Machine électrique de Holtz	163
35. Pile voltaïque.	171
36. Décomposition d'un sel par un courant voltaïque.	177
37. Calorimètre de Favre et Silbermann.	179
38. Répulsion de deux portions consécutives d'un courant voltaïque	184
39. Rotation continue d'un courant par un courant.	185
40. Solénoïdes	188
41. Induction faradaïque.	192
42. Paratonnerre.	199
43. Fantôme magnétique.	202
44. Action mutuelle de deux aimants.	203
45. Expérience de l'aimant brisé.	205
46. Rotation d'un courant par un aimant.	207
47. Roue de Barlow.	208
48. Hélice magnétisante	214
49. Electro-aimant	215
50. Principe des machines magnéto-dynamiques.	221
51. Machine de Nollet.	223
52. Machine de Ladd.	227
53. Bobine de Siemens.	229
54. Appareil de Foucault.	232
55. Bobine de Ruhmkorff.	235
56. Appareil pour le diamagnatisme.	242
57. Pendule de Galilée.	254
58. Diapason.	272

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.

Philosophes et physiciens. — De la méthode expérimentale. — Lois physiques. — Métaphysique.	1
---	---

I. — LES CORPS ET LES FORCES.

I. Les trois états des corps. — Les molécules.	1
II. Impénétrabilité des corps. — Porosité. — Le vide barométrique. — La résistance magnétique.	3
III. Mobilité. — Inertie. — Force.	8
Nécessité de la vulgarisation des vérités scientifiques.	

II. — L'ATTRACTION UNIVERSELLE.

I. Les lois de Galilée et de Képler.	11
II. La loi de Newton.	13
Sens général de cette loi. — Notions de la vitesse et de la masse. — Action et réaction.	

III. Comment on pèse les corps célestes.	19
IV. Le poids des corps.	22
V. La transmission du travail. — La force vive.	25
VI. Caractères de la force newtonienne.	28

III. — L'ATTRACTION MOLÉCULAIRE.

I. L'attraction mutuelle des molécules des gaz.	30
II. L'attraction mutuelle des molécules des liquides.	32
Contractilité des liquides. — Nombre de molécules possible dans un volume donné d'eau.	
III. L'attraction mutuelle des molécules des solides. — Cristallisation.	34
Phénomènes de surfusion. — Chaleur créée par la cristallisation. — Analogie de l'attraction moléculaire et de l'attraction universelle.	
IV. Exemples divers d'attraction moléculaire. — Absorption des gaz par les solides.	37
Capillarité. — Absorption des gaz par le charbon. — Propriétés du platine. — Briquet à hydrogène.	
V. La diffusion et l'endosmose.	43
Diffusion des liquides et des gaz. — Endosmose. — Osmose; son application industrielle. — Dialyse. — Expériences sur l'endosmose des gaz.	
VI. L'affinité chimique. — Les atomes et les molécules.	53
Corps composés et corps simples. — Molécules physiques et chimiques. — Les molécules physiques sont figurables. — Chaleur créée par les combinaisons chimiques.	
VII. La dissociation des corps composés.	58
Expériences de M. Henri Sainte-Claire Deville.	
VIII. Analogie de l'attraction moléculaire et de la gravitation universelle.	65
Possibilité d'une force unique régissant les corps célestes, les molécules et les atomes.	

IV. — LA CHALEUR.

I. Origine mécanique de la chaleur.	68
II. Équivalence de la chaleur et du travail mécaniques. — En quoi consiste le frottement.	70
Unité de chaleur ou calorie. — Principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur. — Chaleur produite par la chute d'un liquide. — Du frottement.	
III. Équivalent mécanique de la chaleur.	76
Production du travail à l'aide de la chaleur; expériences de M. Hirn.	
IV. L'attraction moléculaire dans l'eau. — La chaleur de combinaison.	80
On applique le principe précédent aux changements d'état des corps — Travail extérieur et travail intérieur. — Sources de chaleur — Lampe philosophique. — Caractère essentiel de la théorie mécanique de la chaleur.	
V. Conservation de l'énergie.	86
La chaleur tend à se mettre en équilibre dans les corps. — Énergie. — Sa conservation	
VI. Comment la machine à vapeur produit du travail. . .	89
VII. Caractères de l'action calorifique. — Le rayonnement. .	92
Appareil de Melloni — Analogie du rayonnement avec le choc des corps élastiques — Miroirs conjugués. — Analogie du rayonnement avec la propagation du son.	
VIII. La force calorifique.	102

V. — LA LUMIÈRE.

I. Les corps lumineux. — La sensation lumineuse. . . .	101
II. Identité de la chaleur et de la lumière.	107
Phénomènes généraux que produisent les rayons solaires — Réflexion, réfraction, dispersion; spectre solaire et calorifique — Diversité des rayons solaires.	

III. Transformations de l'énergie opérées par les rayons solaires.	118
IV. L'arc-en-ciel.	120
V. Les halos.	125
VI. Principe des interférences. — Merveilles d'une bulle de savon.	129
VII. La lumière polarisée. — Les merveilles d'un morceau de glace.	136
La structure des corps révélée par la lumière.	

VI. — L'ÉLECTRICITÉ.

I. Ce qu'on entend par quantité d'électricité.	142
Franklin et Volta. — Force électrique; unité d'électricité.	
II. Les deux espèces d'électricité.	146
Corps conducteurs de l'électricité. — Isolement.	
III. La polarité électrique.	149
IV. Le courant électrique. — Conversion de l'électricité en chaleur.	152
Étincelle électrique. — Tension électrique et courant.	
V. Principes généraux pour servir à l'explication des phénomènes électriques.	155
Application à la machine de Nairne. — Conversion du travail mécanique en chaleur par l'intermédiaire de l'électricité.	
VI. La batterie électrique.	158
Conservation temporaire de l'électricité. — Découverte de la bouteille de Leyde. Décharge d'une batterie.	
VII. La machine de Holtz.	162
VIII. La pile de Volta. — Comment elle produit la chaleur, la lumière, les actions chimiques.	169
Les grands prix d'électricité, Davy et Ruhmkorff. — Conversion du travail chimique en chaleur dans le circuit vol-	

taïque; arc voltaïque. — Décompositions chimiques; elles consomment une partie de la chaleur engendrée dans la pile. — Loi de Faraday sur les équivalents chimiques.

IX. L'œuvre d'Ampère. 185

Attractions, répulsions et rotations produites à l'aide du courant voltaïque. — Production du travail mécanique à l'aide du courant — Solénoïdes. — Théorie électro-dynamique.

X. Les courants induits de Faraday. 191

Caractère de Faraday. — Induction faradaique. — Relation entre l'induction et les actions électro-dynamiques. — Production de l'électricité par le travail mécanique.

XI. Du rôle de l'électricité en général 196

Comparaison de l'électricité statique et de l'électricité dynamique. — Le paratonnerre.

VII. — LE MAGNÉTISME ET L'ÉLECTRO-MAGNÉTISME.

I. La polarité magnétique. 201

Pierre d'aimant. — Fantôme magnétique — Propriétés principales des aimants.

II Identité du magnétisme et de l'électricité. 206

Rotation d'un courant par un aimant. — Roue de Barlow. — Aimants et solénoïdes. — Théorie d'Ampère sur le magnétisme

III. Aimantation du fer par un courant électrique. 212

Électro-aimants. — Télégraphie électrique.

IV Les machines électro-magnétiques. 216

Comparaison de ces machines à la machine à vapeur

V. Les courants magnéto-électriques. 220

La lumière électrique engendrée par le travail mécanique. — Machine de Nollet. — Machine de Ladd. — Expériences de de Foucault.

VI. La machine de Ruhmkorff. 234

VII. Le magnétisme et le diamagnétisme. 241

Caractères généraux de la force électrique.

VIII. — LES HYPOTHÈSES ET LES THÉORIES.

- I. Résumé des notions acquises sur les forces. 247
- II. La méthode expérimentale et les théories. 251
 Galilée découvre les lois du pendule. — Comment on prouve
 que la cause de l'oscillation du pendule est la même que
 celle de la gravitation.
- III. Les fluides impondérables. 257
 L'esprit humain à la recherche des principes des choses. —
 Le fluide calorique. — Le fluide lumineux. — Le fluide
 électrique. — Le fluide magnétique.
- IV. L'éther. — Les ondulations. 265
 Le système de Descartes. — L'éther; les ondes liquides; les
 ondes sonores; les ondes lumineuses; les ondes calorifi-
 ques. — L'hypothèse de l'éther admet des forces qu'elle
 n'explique pas.
- V. Danger et utilité des hypothèses. 276
 Les hypothèses qui précèdent sont des symbolismes. — Thé-
 rie dynamique.
- VI. Le problème de la force. 278
 Sa solution ne peut reposer sur les théories physiques seule-
 ment. — Les échanges de mouvement et les principes
 transcendants de M. Hirn.



